

Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”
ХІМІКО - ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра технології неорганічних речовин, водоочищення
та загальної хімічної технології

"На правах рукопису"
УДК 661.872.22–13

«До захисту допущено»
В. о. завідувача кафедри
_____ Толстопалова Н.М.
(підпис) (ініціали, прізвище)
“ ” _____ 2018 р.

МАГІСТЕРСЬКА ДИСЕРТАЦІЯ

зі спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія
(код та назва спеціальності)

спеціалізації Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення

на тему: Модифікований вуглецевмісний сорбент для глибокого вилучення органічних сполук

Виконала студентка групи ХН – 61м Носік Вікторія Вікторівна _____
(шифр групи) (прізвище, ім'я, по батькові) (підпис)

Науковий керівник к.т.н., доц. Косогіна І. В. _____
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) (підпис)

Консультанти: _____
(назва розділу МД) (посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) (підпис)

Рецензент _____
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) (підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань.

Студент _____
(підпис)

Київ – 2018

Національний технічний університет України
 “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”
 Факультет хіміко-технологічний
 (повна назва)

Кафедра технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної
 технології

Освітній ступінь магістр

Спеціальність 161 Хімічні технології та інженерія
 (шифр і назва)

Спеціалізація Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення
 (назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

В. О. завідувача кафедри

Толстопалова Н.М. _____
 (прізвище ініціали) (підпис)

“ ____ ” _____ 201__ р.

З А В Д А Н Н Я
 НА МАГІСТЕРСЬКУ ДИСЕРТАЦІЮ

Носік Вікторії Вікторівни

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації Модифікований вуглецевмісний сорбент для глибокого вилучення органічних сполук _____

Науковий керівник к.т.н., доц. Косогіна І. В.

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від “ ____ ” _____ 2018 року № ____

2. Строк подання студентом дисертації 20 травня 2018 р.

3. Об'єкт дослідження: синтез модифікованого вуглецевмісного сорбенту, дослідження закономірностей його застосування для глибокого вилучення органічних сполук.

4. Предмет дослідження: активоване вугілля, «червоний шлам» Миколаївського глиноземного заводу.
5. Перелік питань, які потрібно розробити: вибір методу модифікування та встановлення основних параметрів процесу модифікування; встановлення морфології та складу отриманого зразків модифікованого вугілля; встановлення структурно-сорбційних характеристик поверхні модифікованого активованого вугілля; перевірка ефективності застосування отриманих зразків модифікованого вугілля для очищення води від левамизолу, норсульфазолу та стрептоциду.
6. Перелік ілюстративного матеріалу презентація: презентаційний матеріал, що містить результати експериментальних досліджень.
7. Перелік публікацій: 1 стаття і дві тези доповіді на міжнародних конференціях.
8. Дата видачі завдання 01 лютого 2018 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1.	Огляд літературних даних		
2.	Вибір методу модифікування та встановлення основних параметрів процесу модифікування		
3.	Синтез сорбенту на основі ЧШ та вугілля		
4.	Встановлення морфології та складу отриманого зразків модифікованого вугілля		
5.	Встановлення структурно-сорбційних характеристик поверхні модифікованого активованого вугілля		
6.	Перевірка ефективності застосування синтезованого сорбенту		
7.	Оформлення результатів		

Студент

(підпис)

Носік В. В.

Науковий керівник роботи

(підпис)

Косогіна І. В.

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка: 94 стор., 33 рис., 28 табл., 1 додаток, 81 посилань.

Наявність органічних сполук в стічних водах, що надходять у водойми, повинна бути знижена до надзвичайно малих концентрацій для попередження негативних екологічних наслідків. Глибоке очищення води від органічних речовин може бути здійснено шляхом застосування адсорбційної технології.

На сьогоднішній день дослідження можливостей синтезу сорбентів з відходів глиноземних виробництв для очищення стічних вод набувають все більшої популярності.

Метою магістерської роботи є модифікування поверхні активованого вугілля та використання його в технології глибокого очищення стічних вод фармацевтичного виробництва.

Основними завданнями магістерської дисертації є:

- вибір методу модифікування та встановлення основних параметрів процесу модифікування;
- виявлення типу модифікатору;
- встановлення морфології та складу отриманого зразку модифікованого вугілля;
- дослідження структурно-сорбційних характеристик поверхні модифікованого активованого вугілля;
- виявлення основних параметрів (тривалість процесу, температурний режим, концентрація модифікатору) сорбційного процесу;
- дослідження ефективності застосування отриманих зразків модифікованого вугілля для очищення води від левамизолу, норсульфазолу та стрептоциду;
- створення технологічної схеми глибокого очищення води від левамизолу, норсульфазолу та стрептоциду.

Об'єкт дослідження – процес модифікації вуглецевмісного сорбенту, дослідження закономірностей його застосування для глибокого вилучення органічних сполук.

Предмет дослідження – активоване вугілля, «червоний шлам» Миколаївського глиноземного заводу, модельні розчини фармацевтичних стічних вод (левамізолу, норсульфазолу та стрептоциду).

Синтезовано сорбент з використанням відходів глиноземного виробництв та перевірено його ефективності в порівнянні з торговою маркою активованого вугілля. Встановлено, що ефективнішим є модифіковане активоване вугілля. Модифікування поверхні АВ призводить до збільшення сорбційної ємності сорбенту.

Результати досліджень відображено у матеріалах міжнародних конференцій.

СОРБЦІЙНЕ ОЧИЩЕННЯ, ОРГАНІЧНІ РЕЧОВИНИ, СОРБЕНТ, ВІДХОДИ
ГЛИНОЗЕМНИХ ВИРОБНИЦТВ, ФАРМАЦЕВТИЧНІ ПРЕПАРАТИ,
АКТИВОВАНЕ ВУГІЛЛЯ

ABSTRACT

Explanatory note: 94 p., 33 figures, 28 tables, 1 application, 81 references.

To prevent negative environmental effects the presence of synthetic organic compounds in sewage that enters into ponds should be reduced to extremely low concentrations. Deep water purification from toxic organic substances can be done by applying adsorption technology.

Today research opportunities synthesis of sorbents from waste alumina production for wastewater treatment are becoming more popular.

The purpose of the master's work is to modify the surface of activated carbon and use it in the technology of deep sewage treatment of pharmaceutical production.

The main tasks of the master's thesis are:

- the choice of the modification method and the establishment of the main parameters of the modification process;
- detection of modifier type;
- establishment of morphology and composition of the obtained sample of modified coal;
- research of structural–sorption characteristics of the surface of modified activated carbon;
- establishment of the basic parameters (duration of the process, temperature mode, concentration of the modifier) of the sorption process;
- checking the effectiveness of the application of the obtained samples of modified coal for water purification from levamisole, norsulfazolum and streptocide;
- creation of a technological scheme of deep water purification from levamisole, norsulfazolum, streptocide.

The object of the study – the process of modification of carbon-containing sorbent, the study of the laws of its application for the deep removal of organic compounds.

The subject of research - activated carbon, "red mud" of Mykolayiv Alumina Factory, model solutions of pharmaceutical wastewater (levamisole, norsulfazole and streptocide)

The sorbent was synthesized using waste from alumina production and its efficiency compared to the trademark of activated carbon was checked. Found that the modified activated carbon is more efficient. Modification of the AC surface leads to an increase sorbent capacity of the sorbent.

The results of the research were made public at international conferences.

SORPTION PURIFICATION, ORGANIC SUBSTANCES, SORBENT, WASTE OF ALUMINA PRODUCTION, PHARMACEUTICALS, ACTIVATED CARBON.

ЗМІСТ

Стр.

ВСТУП.....	10
1. Сучасний стан проблеми очищення стічних вод фармацевтичних виробництв.....	12
1.1 Екологічні аспекти забруднення водойм фармацевтичними речовинами.....	12
1.2 Методи очищення стічних вод.....	15
1.2.1 Реагентні методи очищення стічних вод	17
1.2.2 Сорбційні методи очищення стічних вод	18
1.2.3 Деструктивні методи очищення стічних вод	19
1.3 Перспективні застосування нових реагентів в сорбційних процесах.....	21
1.3.1 Характеристика альтернативного матеріалу	26
1.3.1.1 Хімічний та мінеральний склад «червоного шламу»	28
1.3.1.2 Фізичні властивості «червоного шламу».....	31
1.3.1.3 Методи активації вторинної сировини	31
1.4 Основні методи модифікування поверхні сорбційних матеріалів.....	34
1.4.1 Модифікація кислотних властивостей активованого вугілля	36
1.4.2 Кислотна обробка.....	38
1.4.3 Модифікування активованого вугілля	41
1.4.4 Модифікування фізичних характеристик активованого вугілля	41
1.4.5 Біосорбція у водоочищенні	42
1.4.6 Поверхнева модифікація активованого вугілля.....	43
1.4.7 Модифікування активованого вугілля просочуванням.....	44

2. Обґрунтування і вибір теоретичних та експериментальних методів дослідження поставлених задач	48
2.1 Об'єкти та предмети дослідження.....	48
2.1.1 Характеристика активоване вугілля марки Filtrasorb 300.....	48
2.1.2 Характеристика модифікатору «Червоного шламу».....	48
2.1.3 Сорбент на основі активованого вугілля марки F300 та «червоного шламу»....	49
2.1.4 Характеристика фармацевтичних забруднювачів	50
2.2 Методики дослідження.....	52
2.2.1 Методика синтезу сорбенту на основі «червоного шламу» та активованого вугілля марки F300	52
2.2.2 Методика встановлення морфології сорбційного матеріалу.....	54
2.2.3 Методика характеристики поверхні модифікованого активованого вугілля	55
2.2.4 Методика визначення структурно – сорбційних характеристик.....	56
2.3 Обладнання	59
3. Результати експериментальних досліджень та їх обговорення.....	63
3.1 Синтез, встановлення складу та морфологія модифікованого активованого вугілля	63
3.2 Встановлення структурно-сорбційних характеристик модифікованого активованого вугілля.....	65
3.3 Перевірка ефективності застосування модифікованого сорбенту на воді забрудненій органічними речовинами	68
Висновки	82
Список використаних джерел	84

ВСТУП

Щороку у всьому світі накопичується від 60 до 120 млн. т «червоного шламу», який утворюється при виробництві глинозему з бокситів, при цьому більшість просто викидається в моря або складається у шламосховища. В Україні тільки на Миколаївському глиноземному заводі (МГЗ) щорічний вихід цього продукту перевищує 1 млн. т. При цьому, більше 25 млн. т його накопичено в шламовідвалах, що переповнені і становлять екологічну небезпеку

На сьогоднішній день дослідження можливостей синтезу сорбентів з відходів глиноземних виробництв для очищення стічних вод набувають все більшої популярності. «Червоний шлам» (ЧШ), як побічний продукт процесу переробки бокситів в глинозем, є джерелом цінних компонентів, а саме Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , SiO_2 , TiO_2 , Na_2O та елементів–домішок, є основою для таких досліджень. Незважаючи на високу ефективність сорбентів на основі «червоного шламу», на сьогоднішній день технологія очищення стічних вод від забрудників за допомогою таких сорбентів знаходиться на стадії розробки.

Біологічно активні речовини фармацевтичних препаратів розглядають в якості нових забруднювачів навколишнього середовища. Вони проявляють біологічну активність навіть в мікроконцентраціях, особливо при взаємодії один з одним, схильні до синергізму і акумуляції, тому виникає практична необхідність фактично повного вилучення фармацевтичних речовин з водних розчинів.

Тому обґрунтування і розробка технології глибокого очищення води від цих речовин є актуальною задачею в області вирішення складного завдання захисту водних об'єктів. Глибоке вилучення з води органічних речовин надійно може бути вирішено шляхом застосування адсорбційної технології.

Відомо, що при підвищенні ступеня очищення від 80 до 95%, витрати на очищення збільшуються приблизно вдвічі, а далі в 10 разів на кожен додатковий відсоток поліпшення якості очищення. Економіка водоохоронних заходів істотно

залежить від застосовуваних методів. Тому особливо важливим є розробка нових маловитратних, але і ефективних технологій знешкодження шкідливих домішок в стічних водах.

Метою магістерської дисертації є модифікування поверхні активованого вугілля та використання його в технології глибокого очищення стічних вод фармацевтичного виробництва.

1 СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОДИ ФАРМАЦЕВТИЧНИХ ВИРОБНИЦТВ

1.1 Екологічні аспекти забруднення водою фармацевтичними речовинами

Останні роки велика увага науковців зосереджена на негативному впливі забруднюючих речовин. До них належать отруйні речовини, стійкі органічні забруднювачі (СОЗ), пестициди, важкі метали (свинець, ртуть) і такі речовини як, наприклад, діоксин, що мають тривалий шкідливий вплив та гостро виражену токсичність. Сьогодні ці речовини відстежуються і контролюються екологічні наслідки їхньої дії. Проте великому класу таких хімічних речовин, як фармацевтичні препарати практично не приділяють належної уваги [1].

Поширення фармацевтичних речовин у довкіллі почало привертати увагу вчених з 80-х років ХХ ст. Однак, цей процес набув обґрунтованості з початку 90-х завдяки розробці нових методів хімічного аналізу. З 1999 р. співробітники Агентства з охорони довкілля обстежили 139 водних об'єктів на всій території США і у 80 % з них виявили різні фармацевтичні відходи: залишки знеболювальних засобів, антибіотиків, гормональних ліків і препаратів для лікування артеріальної гіпертензії [1].

В аналогічних дослідженнях, проведених в Австрії, Англії, Греції, Італії, Іспанії, Нідерландах, Німеччині, Хорватії, Швейцарії, Бразилії, Канаді у стічних та поверхневих водах також виявлено залишки понад 80 видів фармацевтичних препаратів та лікарських метаболітів [2]. Значні концентрації (мкг/дм³) деяких фармацевтичних препаратів різних класів токсичності виявлені в пробах, що відібрані нижче місць стоку з очисних споруд. Це дало змогу зробити висновок, що ці хімікати мають значне поширення і стійкість.

Проблема поводження з фармацевтичними відходами для України є новою і вирішеною лише частково. Сьогодні немає цілісної налагодженої системи, яка б забезпечувала всі етапи поводження з цими відходами. Налагоджена лише утилізація

відходів фармацевтичних фабрик. Питання збору та знешкодження протермінованих або невикористаних ліків в Україні зовсім невирішене.

Лікарські засоби та їхні активні метаболіти постійно надходять у довкілля через очищені та неочищені каналізаційні стоки. Після споживання ліки частково зазнають дії метаболізму споживачів, потім продукти метаболізму плюс деякі незмінні початкові компоненти потрапляють у каналізацію і надходять у довкілля, в основному в водні об'єкти, а також у ґрунти [3]. Деякі з них є надзвичайно стійкими, у разі тривалого та постійного надходження у довкілля можуть виявляти ефекти справжніх стійких поллютантів, тому що швидкість трансформації й видалення компенсована швидкістю заміщення. Деякі автори [4] називають їх “псевдостійкими” органічними забруднювачами довкілля.

Особливу стурбованість викликають небезпечні фармацевтичні відходи, у складі яких є цитотоксичні препарати, антибіотики, ліпідознижувальні агенти, препарати з гормономодулювальною, психотропною й наркотичною дією та інші фізіологічно активні речовини. Окремими дослідженнями [3, 5] з'ясовано, що для деяких з них характерні сповільнені процеси біодеградації в довкіллі. Накопичення значної кількості фізіологічно активних речовин у відходах становить небезпеку для здоров'я людини та довкілля. Їхнє неконтрольоване надходження у навколишнє середовище може негативно впливати на живі організми та призвести до непередбачуваних наслідків [1].

Сучасні очисні споруди України, що побудовані у 60-х роках ХХ ст. не пристосовні до очистки стічних вод від фармацевтичних відходів. Тому залишки лікарських засобів безперешкодно потрапляють у природні води і мають прямий вплив на рослини та тварини аквасистем [6]. В Україні моніторинг впливу фармацевтичних відходів не проводиться. Закордонні дослідження свідчать про значний вплив та негативні екологічні наслідки.

Велику загрозу для здоров'я жителів України становлять залишки фармацевтичних препаратів у питній воді, адже водопостачання понад 75% населення

здійснюють з поверхневих вод. Постійне споживання такої води спричинює звикання людського організму до певних ліків та їх накопичення. Тому, в разі захворювання, процес лікування ускладнюється, загострюються хронічні хвороби, виникають алергічні реакції тощо.

Дослідження, проведені в Англії та Уельсі, довели, що в разі рівномірного поширення 1 т. хімічних речовин у річках країни, їхня концентрація становитиме $0,1 \text{ мкг/дм}^3$. Проте жителі Англії споживають значно більшу кількість лікарських засобів, і концентрація хімічних речовин в окремих поверхневих водоймах становить $1 \text{ нг} - 1 \text{ мкг/дм}^3$. За деякими даними, загальна кількість спожитих антибіотиків у світі 2002 р. становила близько 200 тис. т [7].

Окремою проблемою, як України, так і світу в цілому, є поводження з протермінованими та невикористаними ліками, які, головним чином, потрапляють на сміттєзвалища. Дослідження науковців США щодо поводження з протермінованими фармацевтичними препаратами свідчить, що тільки 1,4 % населення повертає ліки до фармацевтів, а більша частина 89,4 % потрапляють у довкілля і становлять загрозу для живих організмів (табл.1.1). Завдяки проведенню екологічної політики, 19% жителів Канади здають непридатні ліки на утилізацію [7]. Аналогічні дослідження в Україні не проводили, проте є дані, що майже в кожного десятого лікарського засобу з домашніх аптечок закінчився термін придатності [8]. Без налагодженої системи поводження з неякісними лікарськими засобами вони з часом опиняться в каналізації чи на сміттєзвалищі.

Таблиця 1.1 – Способи поводження з непридатними або невикористаними лікарськими препаратами у різних країнах [7,8]

Поводження населення з фармацевтичними відходами, %	США	Канада
Повертають у аптеки або лікарям	1,4	19,0
Викидають у смітник	54,0	31,0
Зливають у каналізацію	35,4	46,0
Не вживають ліків або вчасно їх використовують	9,2	4,0

Отже, постійне надходження у довкілля неякісних лікарських засобів та відходів фармацевтичної промисловості становлять значну небезпеку для здоров'я людини та компонентів довкілля.

1.2 Методи очищення стічних вод

На сьогоднішній день вода є невід'ємною складовою всіх живих істот. Вона виконує одну з основних ролей в промисловості і сільськогосподарської діяльності. Але в силу незмінного збільшення антропогенного впливу людством проблема збереження природних водойм набуває все більшої актуальності. У зв'язку з цим невпинно розробляються нові і модернізуються існуючі методи очищення стічних вод, покликані мінімізувати негативний вплив [9].

Методи очищення стічних вод можна класифікувати за характером сил, що впливають на домішки, і сутності процесів, що відбуваються в системі.

1. Механічні методи – засновані на дії гравітаційного силового поля на домішки, що призводять до чисто механічного поділу домішок і води без структурно-хімічних змін домішок.

2. Фізичні методи – засновані на дії на водну систему зовнішніх фізичних сил або внутрішніх, поверхневих, міжмолекулярних сил, призводять до видалення домішок без структурно-хімічних змін в системі (зворотний осмос, напірне фільтрування, вакуумна отгонка, аерація, коагуляція, флокуляція, адсорбція на вугіллі і ін.).

3. Фізико-хімічні методи – засновані на дії на водну систему зовнішніх фізичних силових полів (акустичного, електричного, електромагнітного, теплового), викликають структурно-хімічні зміни в системі (електродіаліз, електрокоагуляція, електроіскровий метод, електрофлотація, магнітна і ультразвукова обробка та ін.).

4. Хімічні методи – засновані на дії на домішки об'ємних сил іонного або іонно-молекулярного взаємодії, викликають структурно-хімічні зміни в водній системі (іонний обмін, екстракція, обробка реагентами–окислювачами, комплексоутворювачами та ін.)

5. Біохімічні (біологічні) методи засновані на взаємодії біологічних агентів і домішок і викликають структурно-хімічні зміни в системі [9].

Є більш загальна класифікація методів очищення, що включає три групи.

Перша група методів забезпечує вилучення забруднень переведенням їх в осад або флотошлам шляхом сорбції на пластівцях гідроксидів металів, що утворюються при реагентної обробки стічних вод. Методам цієї групи (коагуляція, реагентна напірна флотація, електрокоагуляція та ін). Притаманні такі недоліки: невисока ступінь очищення, особливо по знебарвлення; необхідність емпіричного підбору реагентів і величині їх витрат, при постійних коливаннях вмісту домішок в стічних водах, що ускладнює обробку суміші стоків з часто мінливим складом; труднощі в автоматизації дозування реагентів, а також складування, поховання або утилізації, які не виключають можливість забруднення ґрунту і підземних водоносних шарів.

Друга група включає такі методи розділення, як сорбція на активних вугіллі і макропорисних іонітах, зворотний осмос, ультрафільтрація, пінна сепарація, електрофлотація. Ці методи забезпечують досить високий ступінь очищення стічних вод, однак вимагають попередньої механохімічної обробки з метою видалення нерозчинних домішок, що тягне за собою недоліки, властиві першій групі методів. Вони складні в апаратурном оснащенні, мають високу собівартість очищення.

Третя група об'єднує деструктивні методи, засновані на глибоких перетвореннях органічних домішок. Реалізація цих методів не приносить додаткових забруднень, які у вигляді хлоридних, сульфатних і інших іонів характерні для реагентних методів обробки. Деструктивна очистка, що базується на окисно-відновних реакціях, ініційованих різними фізико-хімічними процесами, дозволяє, наприклад, змінювати структуру органічних домішок аж до порушення хромофорно-

ауксохромної будови, з подальшим глибоким їх розщепленням до більш простих, легко окислюваних продуктів або мінеральних сполук, а так само забезпечує повну деградацію ПАР з втратою їх поверхнево-активних властивостей. З деструктивних методів найбільш широке застосування знаходить очищення стічних вод окислювачами, реагентної відновлювально-окиснювальної, електрохімічної і електрокаталітичної деструкцією. У зв'язку з цим інтерес в технології водоочищення представляє екологічно чистий окислювач – пероксид водню (H_2O_2). Концентрований H_2O_2 бурхливо реагує з багатьма органічними речовинами, окиснюючи їх до води і CO_2 . У розведених розчинах, до складу яких входить більшість категорій стічних вод, цей процес протікає повільно і тому застосовують каталізatori. Як адсорбент-каталізатор рекомендують пористий силікагель, покритий промотуючими добавками оксидів нікелю, міді, кобальту при їх співвідношенні відповідно 50–60%, 25–35% і 10–20%. Попередньо концентрацію органічних домішок здійснюють аерацією повітрям. Оптимальною дозою H_2O_2 є 4 мг на 1 мг O_2 (по ХПК) хемосорбованих органічних забруднень [9].

1.2.1 Реагентні методи очищення стічних вод

Найбільш поширеними методами для дестабілізації стійкої колоїдної системи стічних вод (СВ) є коагуляційні методи, оскільки крім зниження забарвлення води, хімічного і біологічного споживання кисню вони дозволяють видаляти стабілізовані колоїдні домішки, які надають воді високої мутності.

В якості коагулянтів застосовують солі металів – алюмінію і феруму (алюмінію сульфат, феруму (II, III) сульфат і хлорид та алюмінію хлоргідрати), які у водних розчинах гідролізують та утворюють малорозчинні гідроксиди металів.

При коагуляційному очищенні СВ для прискорення розділення твердої і рідкої фаз вводять флокулянти – водорозчинні природні або синтетичні високомолекулярні речовини. Флокулянти прискорюють процеси агрегації колоїдних домішок і

підвищують їх міцність, що обумовлює високу ефективність дії мінеральних коагулянтів, органічних поліелектролітів та високодисперсних мінералів. Введення органічного нерозчинного у воді флокулянту забезпечує розвинену поверхню розділу фаз, що обумовлюється природою реагенту, а саме високодисперсним станом його водної суспензії.

При обробці сильно забарвлених вод неорганічними коагулянтами (солі Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}) з добавкою поліелектролітів ефект очищення від органічної частини ХСК складає 50-60 % з наступним доочищенням води на активному вугіллі.

Недоліками реагентних методів є невисокий ступінь очищення, особливо за знебарвленням СВ, необхідність емпіричного підбору реагентів, труднощі в їх дозуванні, утворення значної кількості осадів, необхідність знешкодження, поховання або складування останніх [9].

1.2.2 Сорбційні методи очищення стічних вод

Серед різних технологій очищення та переробки води адсорбція - це швидкий, недорогий та універсальний метод. Розвиток дешевих адсорбентів призвело до швидкого зростання інтересів дослідників у цій галузі.

З моменту впровадження адсорбції активоване вугілля було першим вибором для обробки та переробки муніципальних та промислових стічних вод до якості питної води, через його хорошу адсорбційну здатність. Незважаючи на це, його не можна використовувати як адсорбент для обробки води у великих масштабах, із-за його високої вартості виробництва та регенерації. Ці недоліки приваблювали вчених розробляти недорогі адсорбенти.

Як сорбенти використовуються органобентоніт, перовскіт, монтморилоніт, глини, активоване вугілля, отримане з деревини, кокосових волокон та ін. Дуже часто

як сорбенти застосовують відходи хімічної та харчової промисловості, наприклад, залізну стружку, панцирі моллюсків та сою [10].

Використання у якості сорбентів відходів хімічної промисловості сприяє частковій утилізації останніх, що є позитивним для екології. Відходи виробництва можуть бути використані не лише з незначною обробкою, але й з модифікуванням.

Так, модифікування поверхні оксиду алюмінію додецилсульфатом натрію сприяє утворенню міцелоподібної структури, придатної для видалення органіки. Подрібнення відходів виробництва алюмінію та їх завантаження в колону, через яку пропускається стічна вода, сприяє її очищенню. Відходи виробництва термічної енергії, або “нижньої золи”, можуть також бути адсорбентом для СВ. Обробка СВ сумішшю відходів машинобудування та дерев’яних стружок дозволяє здійснити видалення барвника на 75–80%. В результаті очищення СВ ферумвмісним осадом, обробленим сульфатною кислотою при високій температурі протягом 30 хв, відбувається економія коагулянту – хлориду (III) феруму. Для знебарвлення стічних вод на локальних установках використовують ультрафільтрацію, нанофільтрацію та зворотний осмос. Також було проведено сорбцію Cr^{+6} та Pb^{+2} «червоним шламом», який попередньо активували за допомогою пероксиду водню з подальшим спіканням при температурі 500°C [10]. Результати показали, що за рН 2 було досягнуто ступінь вилучення для Cr^{+6} – 60 %, а при рН 4 ступінь вилучення Pb^{+2} склав 98 %. За дослідженнями [10] використовували «червоний шлам» для видалення фосфатів з води, з ефективністю, яка склала більше 90 % за рН 6,2.

1.2.3 Деструктивні методи очищення стічних вод

Ці методи мають ряд істотних переваг при видаленні органічних полютантів в порівнянні з розглянутими вище. В першу чергу, це їх висока ефективність і технологічність, компактність, простота автоматизації і керування. В більшості випадків при їх реалізації не утворюються осади. При деструктивному очищенні

органічні забрудники розщеплюються до більш простих, легкоокиснюємих органічних продуктів або мінеральних сполук, а ПАР руйнуються з втратою поверхнево-активних властивостей. Проте використання методів каталітичного окиснення вимагає великих капітальних і експлуатаційних витрат.

Розповсюдженим деструктивним методом очищення СВ підприємств є озонування у поєднанні з іншими процесами. Озон розкладає ціаніди, феноли, пестициди, благотворно впливає на екологію, активно знищує спори, цисти і всі патогенні мікроби. Всі види бактерій гинуть при вмісті озону 2–4 мг/дм³ протягом 1 – 10 хв. Озон швидше знищує мікрободорості і найпростіші. Але при обробці води рекомендується двічі проводити озонування для окислення гумінових сполук і їх видалення з води. Окислюючи комплексні сполуки, озон усуває кольоровість води і викликає осадження заліза і марганцю. Озон є найкращим реагентом, тому що викликає осадження небажаних речовин в формі високовалентних нерозчинних гідратів при будь-яких значеннях рН. Вилучення домішок після озонування нескладно проводити електрофлотації і фільтрацією. Завдяки більш високій окисній здатності озон в змозі діяти на такі сполуки, які не піддаються дії інших хімічних реагентів. Обробка води надмірною кількістю озону не тягне за собою ніяких небажаних явищ, а навпаки, після розкладання озону вода залишається насиченою киснем. Слід мати на увазі, що, якщо після першого озонування вода проходить операцію електрофлотації, то кислота, що утворюється в процесі обробки, нейтралізується, частіше процес електрофлотації супроводжується підвищенням величини рН [9].

В той же час, озонування СВ, які не пройшли попереднього очищення, нераціонально через різке підвищення витрат озону на окиснення високих концентрацій різноманітних органічних речовин молекулярного і колоїдного ступеня дисперсності.

Не дивлячись на ефективність методу озонування СВ, його застосування раціонально лише при комбінуванні з іншими методами очищення, як перед стадією озонування, так і після неї.

На сьогоднішній день для очищення СВ ведеться пошук дешевих сорбентів, наприклад, із відходів виробництв, а саме сорбентів на основі «червоних шламів» – відходів глиноземних виробництв, які містять у своєму складі такі основні елементи як: Si, Al, Fe, Ca, Ti, Na, а також мікроелементи – K, Cr, V, Ba, Cu, Mn, Pb, Zn, P, F, S, As і ін. [11]. На основі аналізу науково-технічної літератури серед методів очищення СВ від катіонних та аніонних забруднювачів, врахувавши переваги та недоліки кожного із них, обрано сорбційний метод очищення стічних вод, де в якості сорбента можна використовувати відходи глиноземного виробництва – «червоний шлам». Це пояснюється тим, що крім усунення економічної та екологічної проблем, усуваються необхідність проведення стадій регенерації адсорбенту, а також розробка технології утилізації відпрацьованих сорбентів.

1.3 Перспективні застосування нових реагентів в сорбційних процесах

Для очищення води адсорбцією все більше застосування знаходять неуглецеві сорбенти природного і штучного походження. Використання цих сорбентів зумовлено достатньо високою їх адсорбційною ємністю, селективністю, катіонообмінними властивостями деяких з них, порівняно низькою вартістю і доступністю. Найважливішими представниками мінеральних природних сорбентів є цеоліти та глинисті матеріали. Вони досить поширені і різняться розмаїттям властивостей та областей застосування. Природні сорбенти добувають безпосередньо поблизу місця використання, що постійно розширює межі їх застосування для очищення води.

Залежно від особливостей будови природні цеоліти поділяються на сім груп. Теоретична ємність обміну природних цеолітів коливається в межах 2,6 – 5,8 мг-екв/г. Природні цеоліти добре зарекомендували себе як іонообмінники та сорбенти для очищення природних та стічних вод. З природних цеолітів найбільше практичне значення мають клиноптилоліт та морденіт [12]. Основним представником шарово-

стрічкових глинистих мінералів, які мають адсорбційні властивості, є палигорскіт. Адсорбційні властивості цього мінералу визначаються, з одного боку, цеолітними каналами в структурі (первинні пори), з іншого — пористим простором пачок, в які агрегатують голкові або волокноподібні частинки мінералів (вторинні пори).

Бентоніти — це корисні копалини, які з тонкодисперсними високопластичними гірськими породами смектитового складу (головним чином монтморилоніт та бейделіт), яким в різному ступені властиві зв'язуючі та сорбційні властивості [13]. Бентоніти в звичайному вигляді не термостійкі, мають малу активність, як адсорбенти і каталізатори, та потребують кислотної активації. Активність бентонітових глин пов'язують з величиною ємності їх обміну та типом катіонів обмінного комплексу, з наявністю в них кристалічної структури монтморилонітового типу, а також конституційної води, повне видалення якої за умови високих температур приводить до руйнування кристалічної решітки, спікання і втрати активності. Кислотна активація бентонітів помітно покращує їх адсорбційні і каталітичні властивості, але, як правило, погіршує механічну міцність. Тому застосування активованих бентонітів обмежується тільки технологіями контактного очищення.

Для розширення спектра домішок, що видаляються з води, і підвищення селективності природних сорбентів можлива їхня модифікація, яка досягається різними способами, наприклад, шляхом гідрофобізації кремнійорганічними речовинами спученого перліту, термоокислення модифікованого перліту при 320 – 350 °С, одержання вугільно-мінеральних сорбентів на основі оксидів алюмінію і кремнію шляхом нанесення на поверхню цих сорбентів органічних речовин з наступним їх високотемпературним піролізом, модифікування кліноптилоліта двооксидом марганцю та ін [14].

Наприклад, природні алюмосилікати можна модифікувати або активувати їх кристалічну структуру різними методами [15]:

1. Попереднє нагрівання або прокалювання.
2. Попередній іонний обмін.

3. Обробка кислотами.

4. Обробка лугами.

Ці способи дозволяють збільшити питому поверхню та кількість адсорбційних центрів в результаті розчинення чи руйнування неадсорбційних складових мінералів. Крім того, вони дещо розширюють мікроструктуру сорбенту, збільшуючи таким чином його пористість. А з іншого боку, хімічна обробка змінює кристалоструктурні особливості сорбенту [15, 16].

Як правило, експерименти ведуться не комплексно, а однобічно. Розглядають способи модифікації лише однієї глини, тому порівняння різних природних матеріалів у модифікованому вигляді, а також способів модифікації не знайдено [15, 17].

Фізичну модифікацію сапонітів проводили шляхом їх термічної активації та обробки ультразвуком [15, 18–19]. Обробка сапонітової суспензії ультразвуком сприяє збільшенню площі доступної поверхні колоїдних частинок за рахунок зменшення їх розміру (в середньому з 400 до 100-200 нм) та стабілізації суспензії, адже одночасно з диспергуванням проходить сольватація новоутворених часточок, які в подальшому протистоять силам адгезії.

В роботі [15, 20] отримані результати на основі рентгеноструктурного та термогравіметричного аналізу встановлено максимальну температуру, за якої можна проводити сушіння природних адсорбентів без ризику зміни структури сорбенту. Як свідчать отримані результати [21], природну глину, модифіковану Fe^{3+} необхідно сушити не вище 140 °C, оскільки з підвищенням температур вище цього рівня починається процес втрати хімічно зв'язаної вологи та розкладу гідроксиду заліза (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ з утворенням моногідроксиду заліза (III) ($\text{FeO}(\text{OH})$), унаслідок чого змінюється структура адсорбенту. Природну глину можна сушити за температур не вище 440 °C. На цьому температурному інтервалі не проходить ніяких структурних змін адсорбенту, а з підвищенням температури розпочинається процес розкладу карбонату магнію (MgCO_3) [15, 22].

Запропоновано обробку цеоліту розчином NaCl, з подальшим відмиванням сорбенту від іонів хлору і висушуванням за температури 393K [20, 23]. Таке модифікування проводили з метою видалення з природного цеоліту іонів Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al^{3+} із заміною їх на іони Na^+ , які надалі легко обмінюються на іони, що містяться у стічних водах. За подальшого прожарювання пористість та динамічна ємність сорбенту покращується.

Модифікування клиноптилоліту комплексоутворювачем Cu^{2+} підвищує спорідненість цього цеоліту до епіхлоргідрину, який міститься в стічних водах виробництва гліцерину і різних епоксидних смол [15, 24], а також до СО.

В роботах [20–21] для синтезу модифікованого зразка природного глинистого мінералу (сіра язівська глина) до водної суспензії бентонітової глини повільно за умови перемішування додавали розрахункові кількості водного розчину $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Структурні дослідження отриманого сорбенту показали, що модифікування природної глини розчинами хлоридів заліза (III) призводить до руйнування карбонатної складової з одночасним введенням у її склад відповідних нерозчинних гідролізованих металоформ.

Солі алюмінію також використовують для модифікації. Відомо [15, 17], що для доочистки стічних вод від флуорид-іонів більш ефективні Al-форми природних сорбентів (бурого вугілля, клиноптилоліту, глауконіту). Автори вказують на можливість прямої хімічної взаємодії між іонами флуору та алюмінію з утворенням сорбованих алюмофлуоридних комплексів за загальною схемою



де n – цілі числа від 1 до 6.

Найбільший інтерес представляє катіон амонію, який легко віддає протон в процесі впровадження у алюмосилікатну матрицю. Попередньо оброблена бікарбонатом амонію глина краще сорбує елементи в порівнянні з вихідними пробами та обробленими в порівнянні з хлоридом натрію [25]. В роботі [15, 26] для переведення цеолітів у Na-форму, їх обробляли 0,9N розчином NaCl, а далі породу

промивали для зменшення концентрації хлорид-іонів. Автор стверджує, що така підготовка цеоліту значно підвищує його динамічну місткість.

Реалізуються сорбційні процеси також із застосуванням активованих вугіль (АВ) або їхніх аналогів – графітмінеральних сорбентів. Це дозволяє приблизно на 93–96% видаляти з вихідної води канцерогенні, антропогенні сполуки, нафтопродукти, СПАР, пестициди, хлорорганічні й інші розчинені речовини.

Застосування адсорбентів, зокрема АВ, у процесах водопідготовки вивчено досить добре. Дані, отримані при дослідженні використання АВ при очищенні питної води [14, 27–29], дозволяють зробити висновок про те, що при дотриманні ряду вимог до сорбентів досягаються високі показники очищеної води. Широко застосовують АВ, одержувані обробкою спеціальних сортів бітумінозних вугіль водяною парою. До них відносяться АВ марок F–200, F–300, TL–830, АГМ, АГ–3. Оскільки у воді містяться низько– й високомолекулярні органічні сполуки, пориста структура АВ повинна бути представлена розвитом мікро– і мезопористою структурою [14, 27]. Вона залежить не тільки від технології активації, але і від сировини. З антрациту одержують мікропористе вугілля, оскільки в ньому переважає кристалічний вуглець. У процесі карбонізації бітумінозних вугіль утворюється багато аморфного вуглецю, при активації якого можна одержувати АВ з розвитом мікрomezопористою структурою. З бурих вугіль формують переважно мезопористу структуру.

В роботах [14, 30] показано, що гірше всього з хлорорганічних сполук на активованих вугіллях видаляється хлороформ. Середня ефективність видалення його з води складає 23%. Стосовно чотирьоххлористого вуглецю активоване вугілля володіє більшою сорбційною ємністю: середня ефективність видалення його з води складає близько 50%. У процесі фільтрування через активоване вугілля з води видаляються трихлоретилен у середньому на 30 – 70%, трихлоретан на 50 – 70%, тетрахлоретилен на 60 – 80%.

У процесі очищення води активовані вугілля поступово дезактивуються. Необхідно відновити їх сорбційну ємність. Найбільш широко застосовуваний метод

відновлення сорбційної ємності ґрунтується на наступних принципах: десорбція водяною парою; регенерація при температурі до 500 °С; реактивація при 800 °С.

В даний час інтерес представляє використання модифікованого активованого вугілля у процесах водопідготовки. В якості модифікатора можна використовувати «червоний шлам».

Незважаючи на високу ефективність сорбентів на основі «червоного шламу», на сьогоднішній день технологія очищення стічних вод від забрудників за допомогою таких сорбентів знаходиться на стадії розробки.

«Червоні шлами» з різних заводів–виробників глинозему значно відрізняються за своїм хімічним та фазово-мінералогічним складом, оскільки на різних заводах використовується бокситна руда різної якості та декілька технологій отримання глинозему. Через це процес отримання сорбенту на основі «червоного шламу» з певним набором характеристик з «червоних шламів» різних значно ускладнюється. До того ж, фазово-мінералогічний склад «червоного шламу» значно залежить від тривалості зберігання в шламосховищі, що призводить до неоднорідності у складі «червоного шламу» навіть на одному й тому самому заводі. Тому було вирішено вилучати з «червоного шламу» активні компоненти (оксидів металів) та наносити їх на пористий гранульований носій. Це дозволить легко відділяти отриманий сорбент від розчинів стічних вод, вирішить проблему додаткового забруднення, оскільки сорбент буде містити тільки цільові компоненти, спеціально нанесені на пористий носій, та полегшить процес адаптації технології отримання сорбенту з «червоних шламів» різних заводів.

1.3.1 Характеристика альтернативного матеріалу

Отже, в якості альтернативного матеріалу для модифікації поверхні активованого вугілля використовуються відходи глиноземних виробництв, а саме «червоний шлам».

«Червоний шлам» є твердим відходом, залишком травлення бокситових руд каустичною содою у виробництві оксиду алюмінію (Al_2O_3). Приблизно від 35 до 40% оброблюваних бокситів переходять у відходи як лужний «червоний шлам».

Вважається, що щорічно у всьому світі утворюється біля 70 млн. т даного відходу, з яких 0,7 млн. т утворюється в Греції, 2 млн. т в Індії, 30 млн. т в Австралії, майже 30 млн. т в Китаї і близько 1 млн. т в Україні [31, 32]. «Червоний шлам», як правило, зберігається в озерах у вигляді суспензії, у вигляді сухої речовини біля глиноземних заводів або безпосередньо скидається через трубопровід у моря. Через свою дрібнодисперсність, високу лужність (рН від 10 до 12,5) та вміст великої кількості різних металів дані відходи викликають серйозну екологічну проблему, а саме забруднення ґрунту, підземних вод та морів. Крім того, зберігання «червоного шламу» у сховищах займає величезні площі землі, а зберігання сухого «червоного шламу» може також призвести до забруднення повітря пилом, що є досить серйозною медичною проблемою для людей, що живуть поблизу шламосховищ. Вартість утилізації «червоного шламу» є досить високою, вона складає близько 2% від вартості одержаного оксиду алюмінію [33]. Наприклад, ціна оксиду алюмінію в Китаї складає близько \$439 за тонну, тоді вартість утилізації «червоного шламу» буде майже \$9 за тонну глинозему. Дослідники у всьому світі розробляють різні економічні та екологічні шляхи використання «червоного шламу», а саме: в якості адсорбенту та коагулянту для видалення важких металів, барвників, фосфатів, нітратів і фторидів; для виробництва каталізаторів; для відновлення заліза, алюмінію, титану та інших металів; для виробництва рентгеноконтрастних матеріалів; у якості керамічних матеріалів; для виробництва будівельної цегли; виготовлення пігментів та фарб; цементу [34].

1.3.1.1 Хімічний та мінеральний склад «червоного шламу»

Незалежно від того, яким саме способом здійснюють процес виробництва глинозему, за хімічним складом «червоний шлам» містить шість основних елементів: Si, Al, Fe, Ca, Ti, Na, а також наступний перелік мікроелементів, а саме K, Cr, V, Ba, Cu, S, As і ін. Хімічний склад «червоного шламу», утвореного при виробництві глинозему методом Байєра у різних країнах світу, наведений в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 – Хімічний склад «червоного шламу», утвореного при виробництві глинозему у різних країнах світу [32, 35]

Країна	Завод	Основний склад, %мас.					
		Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Na ₂ O	CaO
Італія	Eurallumina	35,2	20	9,2	11,6	7,5	6,7
Турція	Seydisehir	36,94	20,39	4,98	15,74	10,1	2,23
Великобританія	ALCAN	46,0	20	6	5	8	1
Франція	Aluminium Pechiney	26,62	15	15,76	4,98	1,02	22,21
Канада	ALCAN	31,60	20,61	6,23	8,89	10,26	1,66
Австрія	AWAAK	28,5	24	3,11	18,8	3,4	5,26
Бразилія	Alunotre	45,6	15,1	4,29	15,6	7,5	1,16
Німеччина	AOSG	44,8	16,2	12,33	5,4	4	5,22
Іспанія	Alcona	37,5	21,2	11,45	4,4	3-6	5,51
Індія	BALCO Kobra	35-37	18-21	17-19	6-7	5-6	2-3
США	RMC	35,5	18,4	6,31	8,5	6,1	7,73
Україна	ТОВ «Миколаївський глиноземний завод»	40-55	14-18	4-6	5-10	2-4	5-10

В таблицях 1.3 та 1.4 наведено склад елементів-домішок «червоного шламу», які також входять до його складу.

Таблиця 1.3 – Основний вміст елементів-домішок «червоного шламу» Миколаївського глиноземного заводу [32]

Вміст елементів-домішок, г/т											
Cu	Be	B	S	Co	Ga	Sc	La	Ce	Mo	Y	Ni
5	10	50	4	0,2	30	30	20	30	20	80	20

Таблиця 1.4 – Концентрації шкідливих мікроелементів в «червоному шламі» в залежності від способу його отримання [36]

Мікро-елементи	Концентрація, мг/дм ³										
	As	Pb	Hg	Cd	Cr	Ba	Zn	Cu	Mn	Ni	Разом
Спосіб Байєра	267,3	56,6	67,3	27,1	538,7	212	103,2	78,2	187,5	984,9	2521,9
Спосіб спікання	246,7	48	58,7	14,4	416,9	197,2	76,3	213,6	146,3	578,6	1996,7

Є декілька процесів виробництва алюмінію з бокситів різного походження, що призводить до утворення різних видів «червоного шламу». Він в основному складається з крупнозернистого піску і дрібних частинок глиноподібного мулу. Його склад, властивості та фазовий стан можуть змінюватися з часом в залежності від походження бокситів, процесу виробництва. Кількість луку в суспензії «червоного шламу» становить від 2 до 3 г/дм³ (в перерахунку на Na₂O), в результаті чого значення рН знаходиться між 13 і 14. В таблиці 1.5 наведено хімічний і мінеральний склад трьох видів «червоного шламу», який утворюється за способом Байєра, спікання і комбінованим способом - Байєра- спікання.

Таблиця 1.5 – Вміст основних компонентів «червоного шламу», отриманого різними способами [35]

Хімічні компоненти	Масова концентрація, %										
	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	TiO ₂	K ₂ O	MgO	Se ₂ O ₃	Nb ₂ O ₃	Інші
Спосіб Байєра	28,3	17,67	8,34	20,88	2,29	7,34	0,06	0,65	-	-	13,8
Спосіб спікання	10,97	7,68	22,67	40,78	2,93	3,26	0,38	1,77	-	-	-
Комбінований спосіб	6,66	9,18	18,1	38,0	4	6,72	-	-	0,02	0,091	16,9

Як видно з таблиці 1.5, різні види «червоного шламу» мають подібний хімічний склад. Вміст CaO і SiO₂ в «червоному шламі», що утворений способом спікання і комбінування, набагато вищий, ніж у способі Байєра, а вміст Fe₂O₃, навпаки, для комбінованого і способу спікання набагато менший у порівнянні із способом Байєра. Основний склад «червоного шламу», утвореного в процесі спікання, – це β-2CaO·SiO₂, з масовою часткою близькою до 50 %, так само, як і для комбінованого способу, а також кальцит (CaCO₃), а основний мінеральний склад «червоного шламу» процесу Байєра – це гематит (Fe₂O₃), гіббсит (Al(OH)₃), кварц (SiO₂), алюмосилікат натрію, анортит (3CaO·Al₂O₃·3SiO₂), лимоніт (Fe₂O₃·H₂O), беміт (Al₂O₃·H₂O) і перовскіт (CaO·TiO₂) [4]. А за дослідженнями [5], основними мінералогічними фазами «червоного шламу» процесу Байєра є: гіббсит (Al(OH)₃), беміт (Al₂O₃·H₂O), гематит (Fe₂O₃), гетит (FeO(OH)), кварц (SiO₂), анатаз (TiO₂), рутил (TiO₂) і кальцит (CaCO₃), а для процесу спікання – β-2CaO·SiO₂, кальцит (CaCO₃), арагоніт (CaCO₃), гематит (Fe₂O₃), гіббсит (Al(OH)₃) і перовскіт (CaO·TiO₂).

1.3.1.2 Фізичні властивості «червоного шламу»

Фізичні властивості «червоного шламу» можуть значно відрізнятися, в залежності від походження бокситів і методів їх обробки. Загалом, «червоний шлам» являє собою дрібнодисперсний матеріал і має середній розмір часток менше 10 мкм. Питома площа поверхні – від 64 до 187 м²/г [37]. Це вказує на те, що «червоний шлам» має високий ступінь дисперсності частинок. Гранулометричний склад і питома поверхня його залежать від чотирьох основних чинників: тонкості помелу бокситу; хімічного диспергування його часток у процесі автоклавного вилугування; розміру часток, які при цьому утворюються та їх агрегації. Шлам має досить високий вміст води – від 700 до 1000 кг/м³, що становить від 79 % до 93 % від загальної маси. Він має пористу структуру (коефіцієнт пористості складає від 2,5 до 3,0), характеризується високою міцністю на стиснення ($E_g = 28...40$ МПа) і низькою міцністю при зсуві ($C = 9,6...74,3$ кПа; $\phi = 13,5...21,0^\circ$). Незважаючи на дані властивості «червоного шламу» (висока пористість і високий вміст води), після сушіння він не стискається та не розширюється. В процесі спікання утворюються відносно великі частки (від 0,1 до 0,02 мм) з відносно високою проникністю (осмотичний коефіцієнт становить від 10^{-4} до 10^{-5}), які легко зневоднюються та піддаються цементації. В Байєрівському процесі утворюються малі частки (від 0,01 до 0,005 мм) з гіршою проникністю (осмотичний коефіцієнт становить від 10^{-5} до 10^{-6}), які важко висушити в природних умовах та складно використовувати для цементації, міцність при зсуві цих частинок складає від 40 до 50 кПа [37].

1.3.1.3 Методи активації вторинної сировини

Через свою дрібнодисперсність, високу лужність (рН від 10 до 12,5) та вміст великої кількості різних металів дані відходи викликають серйозну екологічну

проблему, а саме забруднення ґрунту, підземних вод та морів. Тому нейтралізація «червоного шламу» допоможе знизити його вплив на навколишнє середовище. Це також дає можливість його повторного використання, яке досі зазнавало невдач, через високе значення рН. Вартість інвестицій для нейтралізації, в якійсь мірі, буде компенсовано, якщо в майбутньому використовувати ефективні методи утилізації нейтралізованого «червоного шламу». Відповідно до вимог уряду Австралії та Нової Зеландії з питань охорони навколишнього середовища та Ради з охорони природи і сільського господарства та Ради управління ресурсами Австралії та Нової Зеландії, «червоний шлам» потрібно нейтралізувати до рН нижче 9 з оптимальним значенням від 8,5 до 8,9, перш ніж він стане екологічно безпечним. Нейтралізація «червоного шламу» до рН близьким до 8 є оптимальною, оскільки хімічно адсорбований Na вивільняється, а лужний буфер нейтралізує токсичні метали, переводячи їх в нерозчинні сполуки при даному значенні рН. До методів нейтралізації відносять наступні: нейтралізація кислотами, оксидом карбону (IV), морською водою, спіканням та біовилуговуванням [32].

Кислотна активація. Було проведено ряд досліджень [35], щоб оцінити доцільність нейтралізації відходів глиноземних виробництв. Великі об'єми реагенту можуть повністю нейтралізувати «червоний шлам», але при відносно високій їх вартості, навіть використовуючи різноманітні відходи, які містять у своєму складі кислоту. Використання кислот також призводить до утворення великих кількостей домішок (сульфатів, хлоридів). Тому ймовірно, що після кислотної нейтралізації необхідно проводити подальшу обробку, щоб видалити ці додаткові домішки. Обробка «червоного шламу» кислими травильними розчинами, отриманими в процесі виробництва сталі, забезпечує утворення суміші сполук алюмінію та заліза, які можуть бути використані у якості коагулянтів для очищення стічних вод.

Активація морською водою. При додаванні морської води до каустичного «червоного шламу», його рН різко зменшується за рахунок утворення та осадження гідроксидів, карбонатів або гідроксикарбонатів різних елементів. В середньому в 965

г морської води міститься 35 г солей (тобто солоність води складає 3,5 ‰), при цьому масова концентрація різних іонів в морській воді становить: 55 ‰ хлоридів, 30,6 ‰ йонів натрію (Na^+), 7,7 ‰ сульфатів, 3,65 ‰ йонів магнію (Mg^{2+}), 1,17 ‰ йонів кальцію (Ca^{2+}), 1,13 ‰ йонів калію (K^+) та 0,7 ‰ тощо [35].

Біоактивація. Біологічну нейтралізацію «червоного шламу» в Західній Австралії здійснюють шляхом додавання деякого органічного субстрату до «червоного шламу» для росту мікроорганізмів, які генерують різні органічні кислоти і CO_2 (в деяких випадках) і які, в свою чергу, нейтралізують «червоний шлам». Існують різні типи органічних субстратів, які використовуються для утворення різних органічних кислот. Наприклад, для виробництва утворення оцтової кислоти використовують виноградне вино, ферментовані яблука, ячмінь або зерновий солод і рисовий крохмаль. Основою для виробництва лимонної кислоти є глюкоза, фруктоза, сахароза і лактоза, при цьому від 12 до 18 ‰ сахарози, сироватки та 3 ‰ 1,2-пропандіолу використовуються як субстрат для виробництва молочної кислоти. Лактоза і глюкоза використовуються для виробництва пропіонової кислоти [35].

Активація «червоного шламу» оксидом вуглецю (IV). CO_2 , що міститься в димових газах, пропускають через водну суспензію з утворенням вугільної кислоти у водній фазі. Механізми нейтралізації «червоного шламу» газоподібним оксидом вуглецю (IV) було вивчено у праці [38]. Вугільна кислота реагує з основними компонентами «червоного шламу», знижуючи його рН. За короткий час контакту, тільки частина лужного «червоного шламу» нейтралізується за допомогою газоподібного CO_2 . Тому, хоча і рН водної фази швидко падає під впливом CO_2 , його значення скоро знову піднімається до неприйняттого рівня через вимивання додаткового лужного матеріалу з «червоного шламу». Значення рН під впливом газоподібного CO_2 , не падає нижче 5,5 і процес нейтралізації твердих частинок у водній суспензії, як правило, відбувається не достатньо швидко, щоб задовольнити потреби промисловості. Тому було досліджено використання високого тиску для отримання рідкого, а не газоподібного, оксиду вуглецю (IV) для зниження рН

«червоного шламу» [39]. Спінання. За рахунок використання методу спінання можна повністю видалити лужні залишки з «червоного шламу», але вартість цього методу буде дуже висока через підвищене споживання енергії, необхідної для високотемпературного спінання «червоного шламу». Даний механізм може бути використаний для виробництва цегли та будівельних блоків з відходів глиноземних виробництв [35].

1.4 Основні методи модифікування поверхні сорбційних матеріалів

Активоване вугілля (АВ) – це ефективний адсорбент для видалення великої кількості органічних та неорганічних забрудників з рідкофазних чи газофазних середовищ. АВ широко використовується у якості адсорбенту для очищення стічних вод, завдяки великій площі питомої поверхні, що коливається від 500 до 1500 м²/г, добре розвиненій внутрішній мікропористій структурі, а також наявності широкого спектру поверхневих функціональних груп [40]. На сьогоднішній день все більше вчених зацікавлені в модифікації активованого вугілля з метою збільшення кількості сполук, які можна видаляти за його допомогою та їх подальшої сорбції зі стічних вод. Тому важливо розуміти, яким чином різні фактори, а саме питома площа поверхні, розподіл пор за розмірами, об'єм пор та наявність поверхневих функціональних груп, впливають на адсорбційну здатність активованого вугілля. Як правило, адсорбційна здатність зростає зі збільшенням питомої площі поверхні у зв'язку зі збільшенням «місць» для адсорбції, тоді як розмір пор та їх розподіл тісно пов'язані з композицією активованого вугілля, типом сировини, способом активації та частотою регенерацій. Розрізняють хімічну, фізичну та біологічну модифікацію. Більш широко види модифікації активованого вугілля представлені на рисунку 1.1.

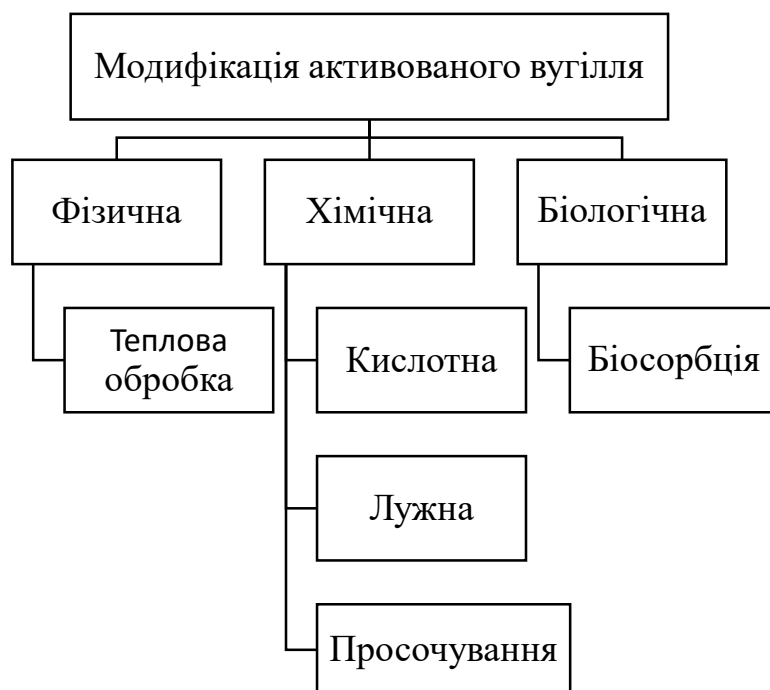


Рисунок 1.1 – Види модифікації активованого вугілля.

Ці методи призначені для того, щоб значно змінити характеристики активованого вугілля. При цьому треба розуміти, що зміна однієї певної характеристики приведе до ненавмисних змін інших характеристик. В таблиці 1.6 представлені переваги та недоліки представлених способів модифікації активованого вугілля.

Таблиця 1.6 – Переваги та недоліки представлених способів модифікації активованого вугілля

Модифікація	Обробка	Переваги	Недоліки
1	2	3	4
Фізична	Теплова	Збільшується площа поверхні за БЕТ та об'єм пор	Зменшується кількість кисневих поверхневих груп
Хімічна	Кислотна	Зростає кількість кислотних функціональних груп на	Може зменшитись площа поверхні за БЕТ та об'єм пор; має

Продовження таблиці 1.6

1	2	3	4
Хімічна		поверхні активованого вугілля. Збільшується здатність до комплексоутворення	несприятливий вплив на сорбцію органічних речовин; виділення діоксиду сірки чи діоксиду нітрогену
	Лужна	Підвищується ступінь сорбції органічних речовин	У деяких випадках можливе зниження ступеню сорбції йонів металів
	Просочування	Підвищення здатності до каталітичного окиснення	Може зменшитись площа поверхні за БЕТ та об'єм пор
Біологічна	Біосорбція	Продовжується термін роботи активованого вугілля за рахунок окиснення бактеріями органічних речовин, до моменту заповнення поверхні адсорбенту	Товста біоплівка може перешкоджати дифузії адсорбату

1.4.1 Модифікація кислотних властивостей активованого вугілля

Давно встановлено, що поверхня активованого вугілля може мати кислотні, основні і/або нейтральні характеристики залежно від присутності кислотних функціональних груп [41].

Як правило під модифікацією хімічних характеристик мається на увазі модифікація поверхневих груп активованого вугілля. Видалення сполук за допомогою сорбції на активованому вугіллі відбувається внаслідок формуванням поверхневих комплексних сполук між забрудником і поверхневими функціональними групами. Особливо це прослідковується у випадку видалення неорганічних сполук та металів з водних розчинів, де активоване вугілля менш ефективне, особливо у порівнянні з видаленням органічних сполук [42]. Це пояснюється тим, що метали у водних розчинах існують, як правило у вигляді йонів або йонних комплексів, оточених водною оболонкою.

Структура активованого вугілля може бути представлена у вигляді закручених шарів гексагонального карбону (як правило 5 нм завширшки), які з'єднані за допомогою аліфатичних місткових груп. Гетероатом міститься в мережі цих шарів і також зв'язаний з ними. Тип зв'язку гетероатома з поверхнею визначає характер функціональних груп, які містяться в ароматичних сполуках і реагують з різними сполуками за схожими механізмами [43].

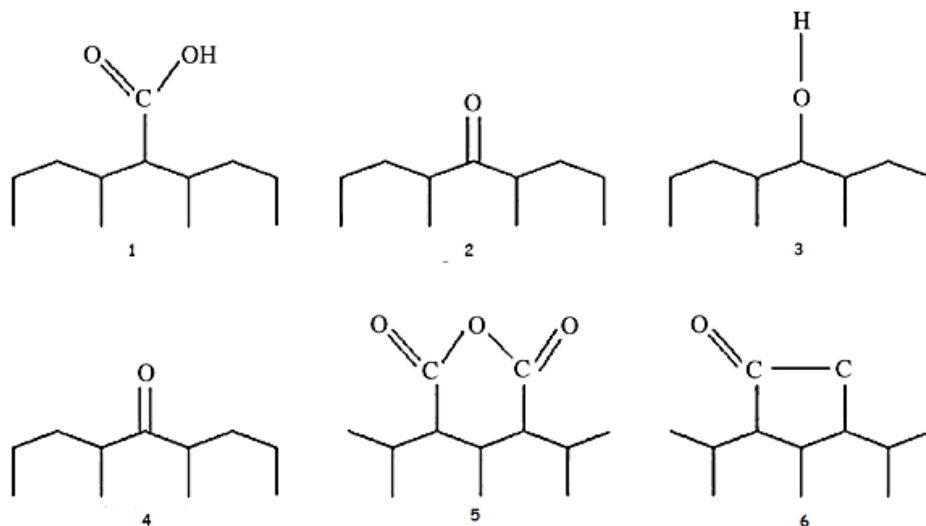
Кислотні та основні групи надають поверхні активованого вугілля полярний характер при взаємодії з водою [44, 45]. Іонізація цих поверхневих груп залежить від рН розчину і веде до побудови зарядженої поверхні поділу фаз між активованим вугіллем та розчином. На додаток до простої іонізації або деіонізації поверхневих функціональних груп шляхом реакції асоціації/дисоціації йонів гідрогену та гідроксид йонів відбувається формування комплексів. Ця теорія показує, що існування функціональних груп на карбоновій матриці може впливати на термічну або хімічну обробку у виробництві адсорбенту, а збільшення або зменшення їх кількості може призвести до зменшення або збільшення іонізаційної здатності активованого вугілля. Це призводить до підвищення або зниження сорбційної ємності адсорбенту, а також його селективності під час видалення сполук з рідкої або газової фази [46].

Поверхневі оксисенові комплекси можуть бути утворені двома основним шляхами, а саме сухим та вологим окисненням. Метод сухого окиснення полягає у

взаємодії вугілля з газами-окисниками (пара, CO_2 та інші) за температур вище 700°C [47, 48]. Під методом вологого окиснення розуміють взаємодію між поверхнею активованого вугілля та розчином окисника (такого як HNO_3 , H_2O_2 , NaOCl і $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$) за відносно м'яких умов.

1.4.2 Кислотна обробка

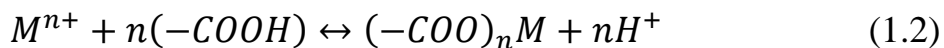
Багато досліджень, які акцентуються на видаленні металів з водних розчинів, направлені на модифікацію поверхні вугілля з метою збільшення кількості кислотних функціональних груп [49], а саме карбоксильних, хінонових, карбонільових, лактонних, гідроксильних та ангідриду карбонової кислоти (зображені на рисунку 1.2).



1 – карбоксильна група; 2- хінонна група; 3 – гідроксильна група; 4 – карбонільна група; 5 – ангідрид карбонової кислоти; 6 – лактонна група.

Рисунок 1.2 – Кислотні функціональні групи

Ці специфічні функціональні групи є необхідними для адсорбції важких металів завдяки своїй хелатній частині, яка вступає у взаємодію з йонами лужноземельних металів з утворенням комплексів, як показано в рівнянні [49]:



Реакція відбувається за обмінним механізмом, в якому катіон металу заміщує йон гідрогену. На додачу до використання сильнокислотних окисників 32 таких як нітратна кислота, інші окислювальні агенти, такі як гідроксид водню, оцтова кислота також використовуються для збільшення кількості кислотних груп на поверхні активованого вугілля, проте з меншою ефективністю [50, 51].

Незважаючи на те, що кислотна модифікація активованого вугілля має позитивний вплив на сорбцію йонів металів, її використання призводить до зменшення питомої площі поверхні за БЕТ та зменшення сумарного об'єму пор. У більшості випадків обробки АВ окисниками відбувається зміна їх текстурних характеристик, що може стати значним недоліком матеріалів з малою кількістю мікропор [52].

Деякі дослідники повідомляють про те, що при обробці АВ окисниками питома площа поверхні за БЕТ та загальний об'єм пор зменшуються відповідно на 9,2 % та 8,8%, що пояснюється частковою або повною закупоркою пор оксигеновими комплексами [53]. Схожий ефект прослідковується при обробці АВ концентрованою нітратною кислотою та сумішню нітратної та сульфатної кислот впродовж 38 (24) годин. Було визначено, що питома площа поверхні за БЕТ зменшилась на 33,7% та 6,5 % відповідно. Щоб пояснити такий вплив, було висунуто припущення про те, що під час обробки АВ нітратною кислотою відбувається руйнування пористої структури [54].

Так як традиційні методи, які заключаються в обробці АВ окисниками можуть призвести до зменшення питомої поверхні АВ, то необхідно було знайти інший альтернативний метод збільшити кількість кислотних поверхневих функціональних груп без руйнівного ефекту або закупорки пор.

Одним із таких методів є метод обробки АВ плазмою оксисену [55]. Дослідження показують, що даний метод дає можливість міняти зовнішню поверхню АВ (утворення кислотних груп), тоді як внутрішня поверхня лишається незмінною.

Існує гіпотеза про те, що плазма не може проникати у внутрішню структуру вугілля через високу реакційну здатність моно- оксигенових радикалів, які взаємодіючи із зовнішньою поверхнею не змінюють мікропористість. Внаслідок дослідження вищезгаданого процесу було виявлено, що кислотні поверхневі функціональні групи, утворені шляхом обробки вугілля оксигеновою плазмою знаходяться на поверхні АВ, а кислотні поверхневі функціональні групи, утворені шляхом обробки АВ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ H_2O_2 – розміщені як на зовнішній, так і на внутрішній поверхні.

Під час обробки АВ гелієво-оксигеновою плазмою, було виявлено, що незважаючи на зростання ступеня адсорбції катіонів металів, все одно відбувається зменшення питомої площі поверхні за БЕТ, внаслідок закупорки пор та руйнування їх стінок в процесі газифікації.

Дані експериментів показала, що різні методи обробки плазмою призводять до різних результатів. В той час як кислотна модифікація переважно використовується для вилучення йонів металів, вона погіршує вилучення органіки (особливо фенолу) з водних розчинів. Причиною для погіршення вилучення фенолу може бути руйнування основних поверхневих функціональних груп під час кислотної модифікації, яке призводить до зменшення каталітичної активності фенолу [56]. Дана гіпотеза узгоджується з даними експерименту видалення з води низьких концентрацій фенолу. Однак під час проведення досліджень на високих концентраціях отримані інші дані, а саме підвищення ступеню вилучення фенолу з води за допомогою АВ, обробленого нітратною кислотою. Це пояснюється високим ступенем взаємодії адсорбат-адсорбат та високими концентраціями фенолу, що впливає на кислотні поверхневі функціональні групи.

1.4.3 Модифікування активованого вугілля

З літературних джерел відомо, що ступінь видалення хрому з водного розчину зменшується приблизно в два рази, внаслідок основної обробки активованого вугілля. Такий ефект пояснюють зменшенням питомої площі поверхні або об'єму мікропор. Вважається, що в лужному середовищі групи OH^- вступають у взаємодію з поверхневими функціональними групами АВ. Таке припущення було підтверджене результатами експерименту, під час якого, внаслідок лужної обробки АВ відбулося зростання концентрації фенольних функціональних груп на його поверхні [57].

Однак, аналіз результатів досліджень показує, що обробка АВ розчинами лугу збільшує ступінь вилучення органічних сполук з водних розчинів. Так внаслідок обробки АВ газоподібним аміаком при температурах від $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, ступінь сорбції фенолу збільшився на 29 % ($700\text{ }^{\circ}\text{C}$) [58]. В іншому дослідженні було визначено, що внаслідок обробки АВ газоподібним аміаком при високих температурах, збільшився ступінь сорбції перхлорату з водного розчину, при чому процес обробки пройшов без руйнування пористої структури. Найкращі результати показали зразки модифікація яких була здійснена при температурах від $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $750\text{ }^{\circ}\text{C}$.

1.4.4 Модифікування фізичних характеристик активованого вугілля

Всі методи модифікування мають певний вплив на фізичні характеристики активованого вугілля. Однак існують дослідження, які здійснюються безпосередньо з метою зміни фізичних характеристик, таких як площа поверхні за БЕТ та об'єм пор для збільшення ступеня видалення забрудників, особливо у випадку адсорбції органічних речовин. Варто зазначити, що в більшості випадків для цього використовується термічна обробка для досягнення необхідних характеристик. Однак

існують й інші методи, такі як просочування АВ карбогідратами (розчинами глюкози та глюкозаміну) з подальшою карбонізацією при температурі 1173 К та активацією CO_2 . В результаті відбулось збільшення об'єму макропор АВ без помітного зменшення розмірів інших пор [59].

Суттєвим недоліком термічної обробки є те, що кисневі поверхневі функціональні групи, які є термічно нестійкими, можуть бути зруйновані за високих температур [60]. Внаслідок цього знижується здатність до утворення хелатів з металами, що приводить до суттєвого зменшення ступеня видалення металів за допомогою активованого вугілля.

Тим не менш, АВ, як правило, набуває основного характеру під час обробки високими температурами (вище 700 °С) в інертному середовищі. Таким чином можна стверджувати, що термічну обробку АВ варто застосовувати з метою підвищення ступеня видалення з водних розчинів органічних сполук, оскільки АВ набуває основних властивостей за високих температур.

1.4.5 Біосорбція у водоочищенні

Як природні, так і стічні води містять мікроорганізми, які можуть адсорбуватися на поверхні АВ під час очищення води, особливо під час очищення стічних вод, завдяки високонеоднорідній поверхні [61].

Адсорбція мікроорганізмів на АВ, вимушена чи самовільна, широко досліджується впродовж останніх десятиріч. Як правило, такі дослідження направлені на вивчення процесу біосорбції сполук з малою молекулярною масою, які піддаються біорозкладу.

Біосорбція може призвести до утворення колоній бактерій завдяки адсорбційним властивостям карбону, завдяки яким відбувається збільшення концентрації живильних речовин та кисню; присутності на поверхні карбону великої

кількості функціональних груп, що збільшує адгезію мікроорганізмів [62, 63]. В результаті бактерії, що адсорбуються на поверхні АВ мають високу стійкість до дезинфікантів. Однак адсорбція мікроорганізмів на поверхні АВ може бути корисною в декількох випадках. Одним із таких випадків може бути збільшення терміну служби АВ за рахунок перетворення частини стійких органічних сполук в такі, що піддаються біорозкладу. Після чого мікроорганізми, що містяться на поверхні АВ перетворюють дані сполуки у вуглекислий газ та більш прості сполуки, до того як, вони займуть частину поверхні АВ.

Крім того, біоплівка, що утворюється на поверхні АВ може змінити поверхневу густину заряду на АВ, головним чином, збільшити його від'ємне Зб значення, що може підвищити його адсорбційну ємність для деяких забрудників, наприклад більшості важких металів [64, 65].

Відомо, що рН точки нульового заряду (ТНЗ) активованого карбобактеріального комплексу був знижений, через присутність бактерій на поверхні АВ. Це впливає на електростатичну взаємодію між йонами, що містяться у розчині та активованим карбобактеріальним комплексом.

Основним недоліком біосорбційних процесів у водоочищення є можливість виникнення герметизуючого ефекту на поверхні сорбенту: якщо біоплівка стане занадто товстою, то можуть виникнути труднощі під час проходження адсорбату через біоплівку, що може призвести до зниження швидкості адсорбції [66].

1.4.6 Поверхнева модифікація активованого вугілля

В роботі [67] вивчено процес адсорбції аніонних та катіонних ПАР на активованому вугіллі. Головною метою таких досліджень було вивчення механізму адсорбції. Встановлено, що механізм адсорбції ПАР на АВ була гідрофобна взаємодія

між ПАР та АВ. При чому ПАР для модифікації поверхні активованого вугілля з метою видалення забрудників з водних розчинів майже не застосовується.

Проведені дослідження з модифікації поверхні активованого вугілля ПАР катіонного типу з метою підвищення ступеня видалення перхлоратів з ґрунтових вод. Результати дослідження показали, що ступінь вилучення перхлоратів збільшився в 30 разів в порівнянні з вилученням перхлоратів за допомогою немодифікованого активованого вугілля [68].

1.4.7 Модифікування активованого вугілля просочуванням

Вважається, що адсорбційна ємність активованого вугілля для видалення небезпечних сполук може бути суттєво збільшена, внаслідок просочування АВ відповідними речовинами [69].

Термін «просочування» не має чіткого визначення. Одні вчені вважають, що просочування – це тонкий розподіл хімічних сполук по внутрішній поверхні АВ. Однак є вчені, які вважають, що кислотна та основна обробки АВ, внаслідок яких збільшується кількість кислотних/основних функціональних груп, також є одним із варіантів просочування [70].

В загальному випадку, вважається, що просочування здійснюється речовинами, які не мають суттєвого впливу на зімну рН, або поверхні активованого вугілля. Такими сполуками можуть бути метали, або полімерні матеріали, застосування яких не пов'язано зі значними змінами рН.

Основними причинами для просочування АВ є оптимізація його властивостей, внаслідок підвищення вбудованої здатності до каталітичного окиснення, збільшення адсорбційної ємності АВ за рахунок синергізму АВ та просочувального розчину, з метою використання АВ, як пористого носія [71].

Остання причина є дуже важливою, оскільки розчин для просочування може розподілитися по великій площі внутрішньої поверхні.

В деяких випадках, в якості просочувальних розчинів використовуються гідроксиди, карбонати, нітрати або хромати, після чого АВ піддається термічній обробці (150-200 °C) для розкладу гідроксидів, карбонатів та ін.

Відомо, що видалення іонів Cu(II) , Zn(II) , Cr(VI) , CN^- активованим вугіллям, просоченим розчинами тетрабутилу амонію (ТБА) та діетилдитіокарбаматом натрію (ДДКН) є ефективним. Внаслідок досліджень було виявлено, що в першому випадку ефективність видалення збільшилась в 5 разів, а в другому випадку ефективність видалення міді зросла в 4 рази, цинку – в 4 рази, хроматів в два рази в порівнянні з вихідним активованим вугіллям. Такі результати пояснюються комбінацією адсорбційної ємності вихідного АВ та обмінної ємності йонів, адсорбованих на АВ [71].

Також були проведені дослідження з видалення ціанідів з водних розчинів за допомогою АВ, на який нанесено йони срібла та нікелю. Результати показали, що в першому випадку відбулося збільшення ступеню видалення ціанідів в 4 рази в порівнянні з вихідним АВ, а в другому – в два рази. Такі результати пояснюються або адсорбцією, обміном з позитивно зарядженими йонами, зосередженими на поверхні АВ і/або утворенням комплексу у формі Ag(CN)_2 і Ni(CN)_4^{2-} .

Також була досліджена ефективність видалення фталатів зі стічних вод АВ, просоченим ТБА та АВ, на поверхню якого нанесено йони міді. Результати досліджень показали, що у першому випадку ефективність сорбції зросла в 2 рази, а в другому випадку 1,7 рази.

Нанесення на поверхню активованого вугілля металів з метою збільшення адсорбційної ємності також привертає увагу дослідників. Було досліджено просочення АВ розчинами солей заліза, з метою збільшення ступеня видалення арсену, результати показали десятикратне збільшення ступеня видалення в порівнянні

з вихідним АВ. Такі результати пояснюються адсорбцією йонів заліза та утворенням арсенат–комплексів [72].

При дослідженні ефективності видалення фторидів з водних розчинів за допомогою активованого вугілля, просоченого розчином нітрату алюмінію встановлено, що ефективність значно залежить від рН середовища. Просочення проводилось при фіксованому рН з подальшим прожарюванням в інертному середовищі при температурі 300 °С. Було виявлено, що просочене активоване вугілля мало адсорбційну ємність за фторидом в 3-5 разів вищу в порівнянні з вихідним активованим вугіллем; при чому рН процесу також впливав на ступінь вилучення нітрату алюмінію. Так, оптимальний ступінь вилучення спостерігався за рН 3,5; якщо рН було нижче 3 – алюміній не сорбувався, а при рН вище 4 адсорбція алюмінію була неможлива через перебігання процесів осадження.

В роботі [73] досліджувався вплив просочування активованого вугілля сполуками заліза з метою збільшення ступеня вилучення природних органічних сполук з природних вод. Результати показали, що просочення активованого вугілля сполуками заліза при високих температурах та обробці аміаком збільшувало ступінь вилучення на 50 – 120 % (за масою).

Сировиною для отримання солей заліза з метою просочування ними активованого вугілля, можуть бути «червоні шлами», оскільки вони містять близько 40 – 55 % Fe_2O_3 .

Отже, для глибокого очищення від фармацевтичних препаратів та органічних забруднювачів доцільно використовувати модифіковане оксидами металів активоване вугілля. В якості модифікатора можуть використовуватись відходи глиноземних виробництв.

Мета роботи – модифікування поверхні активованого вугілля та використання його в технології глибокого очищення стічних вод фармацевтичного виробництва.

Для досягнення цієї мети поставлено наступні задачі:

- вибір методу модифікування та встановлення основних параметрів процесу модифікування;
- виявлення типу модифікатору;
- встановлення морфології та складу отриманого зразку модифікованого вугілля;
- дослідження структурно-сорбційних характеристик поверхні модифікованого активованого вугілля;
- встановлення основних параметрів (тривалість процесу, температурний режим, концентрація модифікатору) сорбційного процесу;
- дослідження ефективності застосування отриманих зразків модифікованого вугілля для очищення води від левамізолу, норсульфазолу та стрептоциду;
- створення технологічної схеми глибокого очищення води від левамізолу, норсульфазолу та стрептоциду.

2 ОБҐРУНТУВАННЯ І ВИБІР ТЕОРЕТИЧНИХ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОСТАВЛЕНИХ ЗАДАЧ

2.1 Об'єкти та предмети дослідження

2.1.1 Характеристика активоване вугілля марки Filtrasorb 300

Filtrasorb 300 (F300) – це гранульоване активоване вугілля марки Filtrasorb, яке отримане шляхом парової активації бітумінозного вугілля шляхом агломерації найдрібнішої фракції вугілля (вугільного пилу), а не шляхом подрібнення крупних фракцій. Filtrasorb 300 має велику адсорбційну ємність та велику кількість транспортних пор, що дає можливість видаляти з води органічні сполуки [74]. Характеристика пористої структури F300 по адсорбції п-хлораніліну з водної фази, розрахована за t-методу, приведена в таблиці 2.1 [74].

Таблиця 2.1 – Структурно-сорбційні характеристики F300

Загальний адсорбційний об'єм	$V_a, \text{см}^3/\text{г}$	0,39
Площа поверхні сорбенту	$S_{\text{БЕТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	1050
Обсяг істинних мікропор	$V_{\text{ми}}, \text{см}^3/\text{г}$	0,18
Об'єм супермікро- і мезопор	$V_{\text{ме}}, \text{см}^3/\text{г}$	0,21
Площа поверхні супермікро- і мезопор	$S_{\text{ме}}, \text{м}^2/\text{г}$	580
Ступінь мезопористості сорбента	$V_{\text{ме}}/V_a$	054

2.1.2 Характеристика модифікатору «Червоного шламу»

«Червоний шлам» – побічний продукт в процесі переробки бокситів за методом Байєра. Незалежно від того, яким саме способом здійснюють процес виробництва глинозему, «червоний шлам» містить шість основних елементів: Si, Al, Fe, Ca, Ti, Na.

Хімічний склад «червоного шламу», утвореного при виробництві глинозему методом Байєра наведено в таблиці 2.1.

Таблиця 2.2 – Хімічний склад «червоного шламу»

Компонент	Вміст компоненту в ЧШ, %мас.
Fe_2O_3	49,5
Al_2O_3	18,3
SiO_2	7,16
CaO	6,5
TiO_2	4,76
Na_2O	3,25

Основний вміст елементів-домішок «червоного шламу» Миколаївського глиноземного заводу наведено в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 – Основний вміст елементів-домішок «червоного шламу» Миколаївського глиноземного заводу [32, 75]

Вміст елементів-домішок, г/т											
Cu	Be	B	S	Co	Ga	Sc	La	Ce	Mo	Y	Ni
5	10	50	4	0,2	30	30	20	30	20	80	20

2.1.3 Сорбент на основі активованого вугілля марки F300 та «червоного шламу»

Характеристики сорбенту на основі активованого вугілля марки F 300 та «червоного шламу» наведені в таблиці 2.4.

Таблиця 2.4 - Характеристики сорбенту на основі активованого вугілля марки F300 та «червоного шламу» у співвідношені 1:5

Загальний адсорбційний об'єм	$V_a, \text{см}^3/\text{г}$	0.48
Площа поверхні сорбенту	$S_{\text{БЕТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	1370
Сумарний об'єм пор	$V_a, \text{см}^3/\text{г}$	0.676
Об'єм макропор	$V_{\text{мп}}, \text{см}^3/\text{г}$	0.176

2.1.4 Характеристика фармацевтичних забруднювачів

Біологічно активні речовини фармацевтичних препаратів розглядають в якості нових забруднювачів навколишнього середовища. Вони проявляють біологічну активність навіть в мікроконцентраціях, особливо при взаємодії один з одним, схильні до синергізму і акумуляції, тому виникає практична необхідність фактично повного вилучення фармацевтичних речовин з водних розчинів. Для їх вилучення перспективно використання адсорбційних методів.

Об'єктами дослідження в даній роботі є три фармацевтичні речовини. Стрептоцид і норсульфазол - бактеріостатичні препарати. Левамизол, що виявляє антигельмінтне і антиревматичну дію, в основному застосовується у ветеринарії. Деякі важливі фізико-хімічні характеристики речовин наведені в табл. 2.5.

Таблиця 2.5 – Характеристика досліджуваних адсорбатів

Адсорбат	Хімічна формула	Mr	$V_b, \text{см}^3/\text{моль}$	$\log P$
Стрептоцид	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	172	166.3	-0.10
Норсульфазол	$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$	255	246.4	1.08
Левамизол	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$	204	227	1.84

Левамізол ($C_{11}H_{12}N_2S$) – протигельмінтний і імуномодулюючий засіб, похідний амініотіазола; білий аморфний або кристалічний порошок, легкорозчинний у воді (1120 мг/дм^3 при температурі 25°C). Стабільний у кислому водному середовищі, але гідролізується в лужних або нейтральних розчинах.

Структурна формула левамізолу знаходиться на рисунку 2.1

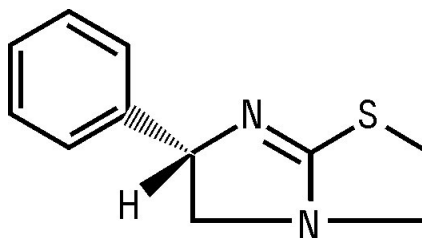


Рисунок 2.1 – Структурна формула левамізолу.

Норсульфазол – антибактеріальний засіб з групи сульфаніламідів; блискучі пластинчаті, безбарвні кристали, без запаху, розчинні у воді (1: 2) і спирті (1: 15). Розчинний в мінеральних кислотах, розчинах їдких лугів і карбонатів.

Структурна формула норсульфазолу знаходиться на рисунку 2.2.

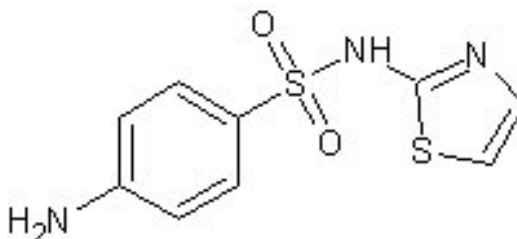


Рисунок 2.2 – Структурна формула норсульфазолу.

Стрептоцид – антибактеріальний препарат з групи сульфаніламідів; білий кристалічний порошок, без запаху. Температура плавлення становить $164 - 167^\circ\text{C}$. Стрептоцид мало розчинний в холодній і добре - у гарячій воді. Розчиняється також в розведеній соляній кислоті і їдких лугах, важко розчинний в спирті, не розчиняється в ефірі і хлороформі.

Структурна формула стрептоциду знаходиться на рисунку 2.3.

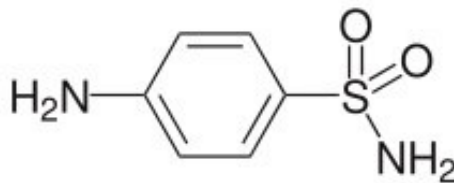


Рисунок 2.3 – Структурна формула стрептоциду.

2.2 Методики дослідження

2.2.1 Методика синтезу сорбенту на основі «червоного шламу» та активованого вугілля марки F300

Синтез зразку модифікованого вугілля шляхом нанесення оксидів металів на поверхню активованого вугілля здійснювали наступним чином: наважку «червоного шламу» обробляли 12 %-вим розчином хлоридної кислоти і кип'ятили отриману суміш протягом 2 годин. Фільтрат відділяли від нерозчинного залишку та з метою просочення вносили до наважки активованого вугілля. Тривалість просочення – 24 години. Після відділення розчину хлоридів металів, вугілля промивали дистильованою водою з наступною обробкою 10 %-вим розчином аміачної води. На заключній стадії вугілля обробляли водяною парою при температурі 320 °С.

Склад рідкої фази кислотної переробки ЧШ Миколаївського глиноземного заводу та Запоріжського алюмінієвого комбінату представлено в таблиці 2.6.

Таблиця 2.6– Склад рідкої фази кислотної переробки ЧШ

Склад рідкої фази	Fe, г/дм ³	Mn, мг/дм ³	Cr, мг/дм ³	Ca, г/дм ³	Al, г/дм ³	Na, г/дм ³
отриманий з ЧШ Миколаївського глиноземного заводу	44	160	400	5,7	2,3	28
отриманий з ЧШ Запоріжського алюмінієвого комбінату	28	62,4	276	2,0	1,8	29

Схема синтезу сорбенту на основі «червоного шламу» та активованого вугілля марки F 300 наведена на рисунку 2.4.

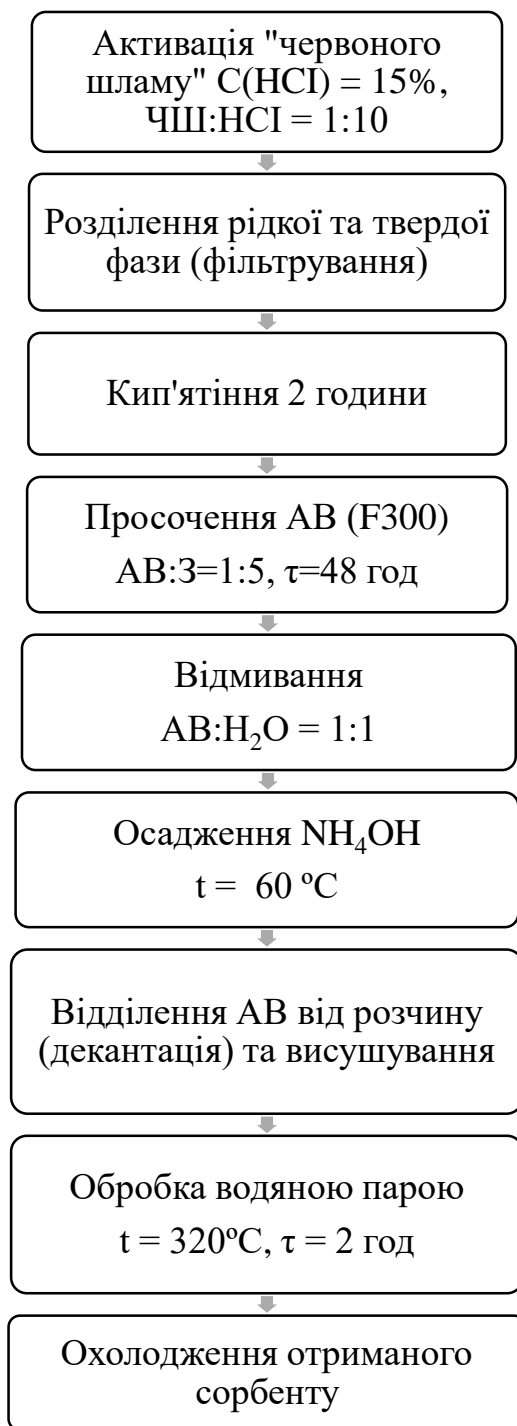


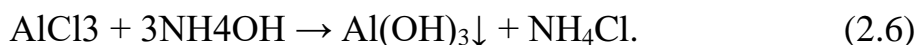
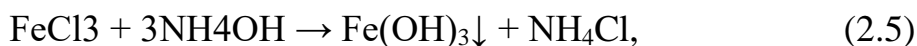
Рисунок 2.4 - Схема синтезу сорбенту на основі «червоного шламу» та активованого вугілля марки F 300.

Активация «червоного шламу» супроводжувалась наступними реакціями:



Оксид титану (IV) (TiO_2) та оксид силіцію (IV) (SiO_2) не взаємодіють з розбавленою хлоридною кислотою.

Обробка зразку розчином NH_4OH супроводжується наступними реакціями:



Хлорид натрію (NaCl), отриманий в ході реакції 2.4 не взаємодіє з NH_4OH .

2.2.2 Методика встановлення морфології сорбційного матеріалу

Для вивчення морфології та рельєфу отриманого сорбційного матеріалу провели мікроскопічні дослідження на стереомікроскопі Leica DFC320, United Kingdom зі збільшенням у 8 разів та СЕМ зображення на скануючому електронному мікроскопі EVO 50XVP (Carl Zeiss) з системою INCA Energy 350 (Oxford Instruments) зі збільшенням у 1000 разів

Проаналізувавши отримані на стереомікроскопі результати спостерігається візуально включення червоного кольору в міжпоровому просторі вугілля, що може бути компонентами червоного шламу, а саме Fe_2O_3 та Al_2O_3 .

Для підтвердження припущення наявності на поверхні вугілля та в міжпоровому просторі Fe_2O_3 та Al_2O_3 , здійснили кількісний аналіз розподілення компонентів сорбційного матеріалу, шляхом отримання його спектрів.

2.2.3 Методика характеристики поверхні модифікованого активованого вугілля

Аніонна статична обмінна ємність (АСОЄ) визначається наступним чином: наважку вугілля 1 г поміщаємо в колбу з притертою пробкою і заливаємо 50 см³ 0,1Н розчину соляної кислоти. Ставимо пробу на апарат для струшування на 5 годин, після струшування розчин відфільтровуємо. Вважається, що аніони групи будуть нейтралізуватись сильною кислотою. Кількість кислоти, яка витрачається на нейтралізацію аніонних груп, визначають титруванням в присутності фенолфталеїну. Для цього з проби відбирають 10 см³ і відтитровуємо 0,1 М розчином гідроксиду натрію до появи малинового забарвлення.

Загальна величина катіонної статичної обмінної ємності (КСОЄ) визначається аналогічно АСОЄ, відмінність лише в тому, що для нейтралізації катіонних груп (сильнокислотних, слабокислотних, фенольних) використовується 0,1 М розчин гідроксиду натрію, а для титрування 0,1 М розчин хлоридної кислоти. Титрування проводять в присутності метилового оранжевого до появи рожевого забарвлення.

Статичну обмінну ємність в мг-екв/г визначають занаступною формулою:

$$\text{COE} = \frac{(C_{\text{поч}} - C_{\text{кінц}}) \cdot V}{1000 \cdot M},$$

де $C_{\text{поч}}$ і $C_{\text{кінц}}$ – початкова і кінцева концентрація розчину, що використовується для нейтралізації, мг-екв/дм³,

V – об'єм розчину, взятий для нейтралізації, см³,

M – наважка вугілля, г.

Кількість поверхневих груп активованого вугілля визначали, використовуючи скорочену версію методу титрування за Бемом. Три зразки висушеного активованого вугілля (1,0 г кожний) поміщали в три колби, заливаючи в кожну по 25 см³ 0,1 М розчину NaOH, Na₂CO₃ і NaHCO₃ відповідно. Зразки витримували протягом 24 годин

при безперервному струшуванні. Потім 10 см³ кожного фільтрату титрували 0,1 Н розчином НСІ з індикатором метиловим червоним. Гідроксид натрію нейтралізує карбоксильні, фенольні й лактонні групи; карбонат натрію нейтралізує карбоксильні й фенольні групи; гідрокарбонат натрію нейтралізує тільки карбоксильні групи.

Статичну обмінну ємність в мг-екв/г визначають за наступною формулою:

$$COE = \frac{(C_{\text{поч}} - C_{\text{кінц}}) \cdot V}{1000 \cdot M},$$

де $C_{\text{поч}}$ і $C_{\text{кінц}}$ – початкова і кінцева концентрація розчину, що використовується для нейтралізації, мг-екв/дм³,

V – об'єм розчину, взятий для нейтралізації, см³,

M – наважка вугілля, г.

2.2.4 Методика визначення структурно – сорбційних характеристик

Кінетику адсорбції досліджували наступним чином. Робочий розчин левамізолу в концентрації 192 мг/дм³ готувався з фармацевтичної субстанції якості не нижче "х.ч." на дистильованій воді. Наважку сорбенту фракції 0,5 - 2 мм, попередньо відмитого дистильатом від пилу і висушеного при 104 ± 3 °С, масою 0,14-0,2 г вносили в колбу, яка містить 0,05 дм³ розчину левамізолу, і поміщали на орбітальний шейкер Biosan OS-20 з частотою обертання $\nu = 150$ об/хв, що забезпечує ламінарний рух потоку рідини. Відбір проб проводили через два тижні після початку контакту фаз.

Вміст левамізолу в розчині визначали спектрофотометрично по максимуму поглинання в УФ-області на спектрофотометрі Shimadzu UV-2450. Величини адсорбції речовин розраховували за формулою:

$$a_i = \frac{C_0 \cdot V_0 - C_i \cdot V_i}{m},$$

де a_i - величина адсорбції в момент часу t_i , мг/г;

C_0 і C_i - початкова концентрація і концентрація речовини в момент часу t_i , мг/дм³;

m - маса наважки вугілля, г;

V_0 і V_i - початковий і поточний обсяги розчину, відповідно, дм³.

Кінетику адсорбції досліджували наступним чином. Робочий розчин норсульфазолу в концентрації 262 мг/дм³ готувався з фармацевтичної субстанції якості не нижче "х.ч." на дистильованій воді. Наважку сорбенту фракції 0,5-2 мм, попередньо відмитого дистиллятом від пилу і висушеного при 104 ± 3 °С, масою 0,02-0,05 г вносили в колбу, яка містить 0,025 дм³ розчину норсульфазолу, і поміщали на орбітальний шейкер Biosan OS-20 з частотою обертання $\nu = 150$ об/хв, що забезпечує ламінарний рух потоку рідини. Відбір проб проводили через два тижні після початку контакту фаз.

Вміст норсульфазолу в розчині визначали спектрофотометрично по максимуму поглинання в УФ-області на спектрофотометрі Shimadzu UV-2450. Величини адсорбції речовин розраховували за формулою:

$$a_i = \frac{C_0 \cdot V_0 - C_i \cdot V_i}{m}$$

де a_i - величина адсорбції в момент часу t_i , мг/г;

C_0 і C_i - початкова концентрація і концентрація речовини в момент часу t_i , мг/дм³;

m - маса наважки вугілля, г;

V_0 і V_i - початковий і поточний обсяги розчину, відповідно, дм³.

Кінетику адсорбції досліджували наступним чином. Робочий розчин стрептоциду в концентрації 239 мг/дм³ готувався з фармацевтичної субстанції якості не нижче "х.ч." на дистильованій воді. Наважку сорбенту фракції 0,5-2 мм, попередньо відмитого дистиллятом від пилу і висушеного при 104 ± 3 °С, масою 0,05-0,13 г вносили в колбу, яка містить 0,05 дм³ розчину норсульфазолу, і поміщали на орбітальний шейкер Biosan OS-20 з частотою обертання $\nu = 150$ об/хв, що забезпечує ламінарний

рух потоку рідини. Відбір проб проводили через два тижні після початку контакту фаз.

Вміст стрептоциду в розчині визначали спектрофотометрично по максимуму поглинання в УФ-області на спектрофотометрі Shimadzu UV-2450. Величини адсорбції речовин розраховували за формулою:

$$a_i = \frac{C_0 \cdot V_0 - C_i \cdot V_i}{m}$$

де a_i - величина адсорбції в момент часу t_i , мг/г;

C_0 і C_i - початкова концентрація і концентрація речовини в момент часу t_i , мг/дм³;

m - маса наважки вугілля, г;

V_0 і V_i - початковий і поточний обсяги розчину, відповідно, дм³.

Величину зміни вільної енергії адсорбції Гіббса сорбат визначають за рівнянням:

$$-\Delta G_a^0 = R \cdot T \cdot \ln K_i$$

де R – універсальна газова стала кДж/моль·К; T - абсолютна температура, К;
 K_i - константа адсорбційної рівноваги.

Константу адсорбційної рівноваги можна визначити двома методами.

Перший полягає в тому, що в стандартному стані:

$$\frac{Y}{X} = K$$

де $\frac{Y}{X}$ – величина, яка характеризує розподіл органічної речовини між адсорбентом і розчином при досягненні адсорбційної рівноваги; X - парціальна мольна частина, через яку може бути виражена концентрація органічної речовини в розчині. Її визначали за формулою:

$$X = \frac{C}{C + C_{H_2O}}$$

де C – кількість мілімоль розчиненої речовини, що припадає на 1 кг H_2O , ммоль/кг; C_{H_2O} – кількість мілімоль води в розчині, яка припадає на 1 кг H_2O , і становить 55509 ммоль/кг; Y – концентрація органічної речовини в адсорбційному об'ємі, знаходимо за формулою:

$$Y = \frac{a}{a + a_{H_2O}},$$

де a – величина питомої адсорбції органічної речовини, ммоль/г; a_{H_2O} – величина питомої адсорбції води, ммоль/г. Визначається як:

$$a_{H_2O} = \frac{V_a - a \cdot V^*}{V_{H_2O}^*},$$

де V_a – граничний адсорбційний об'єм сорбенту, см³/г; V^* – мілімолярний об'єм речовини в рідкому стані, см³/ммоль; $V_{H_2O}^*$ – мілімолярний об'єм води, становить 0,018 см³/ммоль.

Для подальших розрахунків ще знадобиться величина відносного заповнення адсорбційного об'єму (Θ), яка визначається як:

$$\theta = \frac{a \cdot V^*}{V_a},$$

Для кожного значення a і C розраховують відношення Y/X і Θ та будують графік залежності $\lg(Y/X)$ від Θ . Екстраполяція графіка до $\Theta = 0$ дає значення $\lg(Y/X)$, яке при стандартних умовах дорівнює $\lg K$. Знайшовши, таким чином, константу адсорбції, підставляємо її значення в початкове рівняння для знаходження $-\Delta G_a^0$.

2.3 Обладнання

Спектрофотометр UV–5800

Спектрофотометр UV–5800 – автономна модель з фіксованою смугою пропускання, яка складає 1,8 нм. Два детектори вимірюють необхідні характеристики зразку, що дає змогу збільшити точність вимірювання. Дана модель має високу

точність в діапазоні довжин хвиль від 190 до 1100 нм [76]. Спектрофотометр можна використовувати для проведення аналізу сполук в фармацевтиці, біохімії; проводити сканування спектра, виявлення сполук в сумішах і тд. Прикладне програмне забезпечення Windows® робить прилад універсальним. Спектрофотометр UV– 5800 зображений на рисунку 2.5.



Рисунок 2.5 – Спектрофотометр UV– 5800.

Стереомікроскоп Leica DFC320

Стереомікроскоп Leica DFC320 – універсальний мікроскоп, з широкими можливостями, з галогеновим освітлювачем 100Вт, з кодованим револьвером на 6 об'єктивів, з ручним управлінням наведення. Кольорова цифрова камера в Leica DFC320, спеціалізована для мікроскопії, з високою роздільною здатністю та з режимом «живого зображення». Швидка передача даних з камери на комп'ютер (стандарт FireWire1394a для PC). Поля огляду у всіх об'єктивів дорівнює 25мм; окуляри збільшенням 10х. Предметний столик мікроскопа має можливість руху по осях координат X/Y/Z, прямокутної форми, зі спеціальним керамічним покриттям і об'єктотримачем. Мікроскоп легко управляється кнопками [77]. Стереомікроскоп Leica DFC320 зображений на рисунку 2.6.



Рисунок 2.6 - Стереомікроскоп Leica DFC320.

Скануючий електронний мікроскоп EVO 50XVP (Carl Zeiss) з системою INCA Energy 350

EVO 50XVP – універсальний аналітичний мікроскоп з режимом наднизького вакууму для отримання високоякісного зображення вологих зразків. Можливість напуску пари в робочу камеру мікроскопа в режимі зверх низького вакууму запобігає зневодненню зразків при біологічних і фармацевтичних дослідженнях. Можливе збільшення от 5х до 1 000 000х [78]. Скануючий електронний мікроскоп EVO 50XVP (Carl Zeiss) з системою INCA Energy 350 зображений на рисунку 2.7.



Рисунок 2.7 – Скануючий електронний мікроскоп EVO 50XVP (Carl Zeiss) з системою INCA Energy 350.

Апарат АБУ-6 для струшування рідин в колбах

Призначений для струшування рідини в колбах з метою механічного перемішування. Апарат АБУ-6 застосовується в науково-дослідних інститутах, лабораторіях, клініках та інших медичних установах [79]. Технічні характеристики: потужність не більше 220 Вт; максимально допустиме навантаження на платформ апарату – 6 кгс; діапазон частот коливань платформ – 100 – 150 коливань/хв. Кількість одночасно встановлюваних посудин: 6. Встановлювані колби ємністю по 100, 250, 500, 1000 см³. Маса не більше 22 кг.

Шафа сушильна вакуумна ШСВ-45

Шафа сушильна вакуумна ШСВ-45 призначена для сушіння біологічних та хімічних речовин, які не можна нагрівати до високої температури без розрідження [80]. Задана температура в робочій камері підтримується за допомогою двопозиційного терморегулятора. Для більш високого досягнення заданої температури передбачений прискорений нагрів.

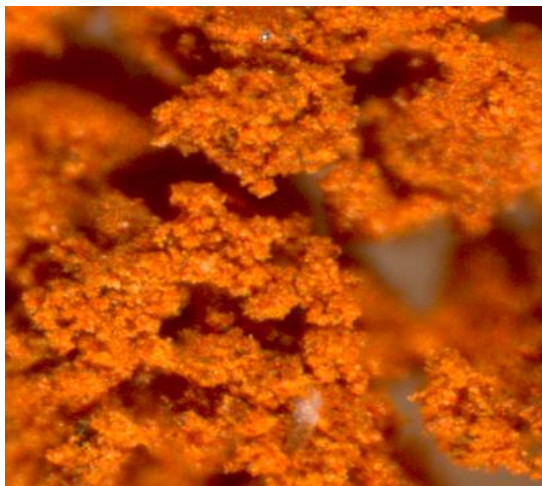
3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Синтез, встановлення складу та морфологія модифікованого активованого вугілля

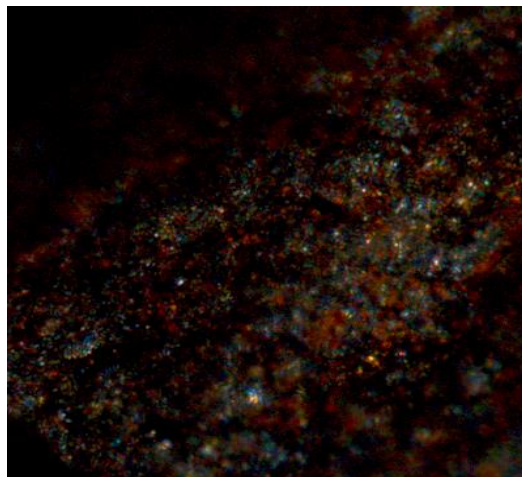
Модифікований сорбент був синтезований відповідно до методики описаної в розділі 2.2.1. Для вивчення морфології та рельєфу отриманого сорбційного матеріалу провели мікроскопічні дослідження на стереомікроскопі Leica DFC320, United Kingdom зі збільшенням у 8 разів та СЕМ зображення (рис. 3.1) на скануючому електронному мікроскопі EVO 50XVP (Carl Zeiss) з системою INCA Energy 350 (Oxford Instruments) зі збільшенням у 1000 разів

Проаналізувавши отримані на стереомікроскопі результати спостерігається візуально включення червоного кольору в міжпоровому просторі вугілля, що може бути компонентами червоного шламу, а саме Fe_2O_3 та Al_2O_3 .

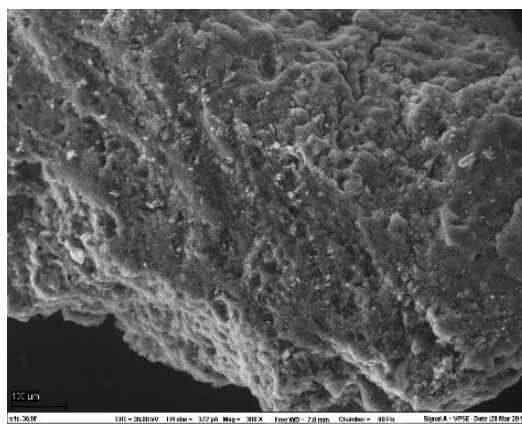
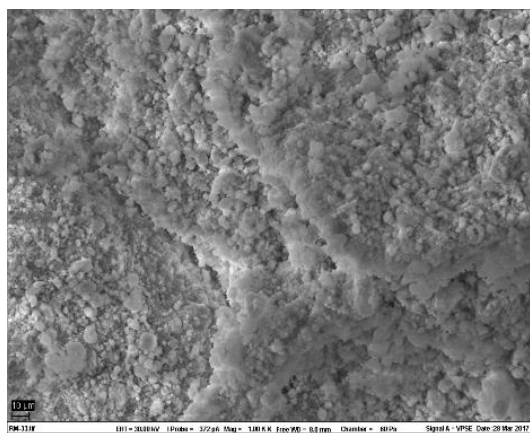
Для підтвердження припущення наявності на поверхні вугілля та в міжпоровому просторі Fe_2O_3 та Al_2O_3 , здійснили кількісний аналіз розподілення компонентів сорбційного матеріалу, шляхом отримання його спектрів (рис. 3.2).



а – червоний шлам (x8 разів)



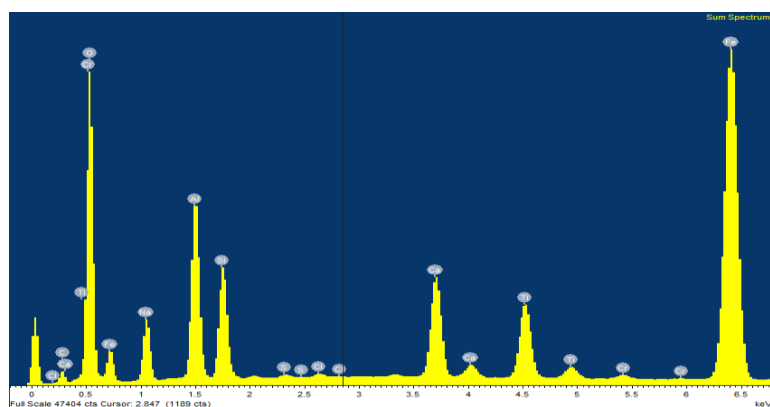
б – сорбційний матеріал (x8 разів)



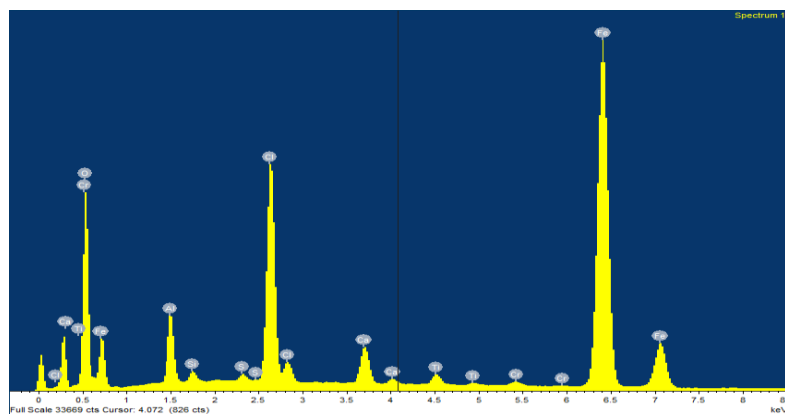
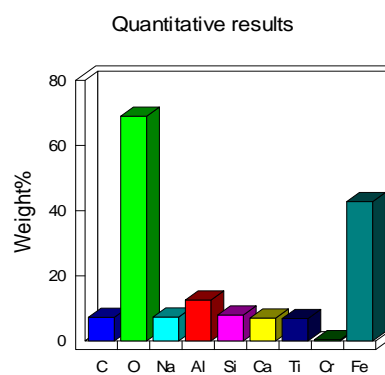
в – червоний шлам (x1000 разів)

Г - сорбційний матеріал (х1000 разів)

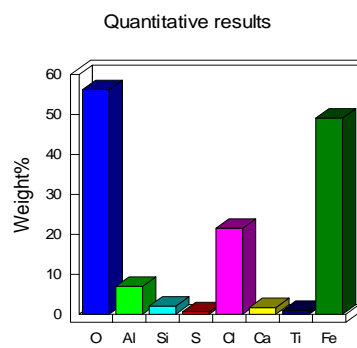
Рисунок 3.1 – Стереοфотографії та ESEM зображення червоного шламу та сорбційного матеріалу.



a



6



а – червоний шлам, б – модифікований сорбент

Рисунок 3.2 – Спектри та кількісний аналіз розподілення компонентів сорбційних матеріалів.

Аналіз спектрів показав, що превалюючими компонентами є Fe_2O_3 та Al_2O_3 , з частковим включенням хлоридів заліза та алюмінію, які залишаються на поверхні носія під час модифікування вугілля хлоридною кислотою.

Провели визначення кислотно-основних характеристик активованого вугілля та модифікованого сорбенту. Визначення аніонної статичної обмінної ємності, катіонної статичної обмінної ємності, карбоксильних груп, фенольних груп та лактонних груп проводилось згідно методики описаної в пункті 2.2.3. Розрахункові дані наведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Характеристика поверхневих груп

Вугілля	СОЄ, мг-екв/г		Вміст поверхневих груп, мг-екв/г		
	КСОЄ	АСОЄ	Карбоксильні	Лактонні	Фенольні
F300	0,200	0,4125	0,05	0,1125	0,0375
F300ЧШ	0,200	0,475	0,100	---	0,100

Отриманні данні свідчать про збільшення аніонної ємності модифікованого сорбенту з 0,4125 до 0,4750, за рахунок формування на поверхні сполук таких як, Fe-O-OH^- та Al-OH^- , які приймають участь в йонному обміні між поверхневими групами модифікованого сорбенту та групами забрудників з розчину.

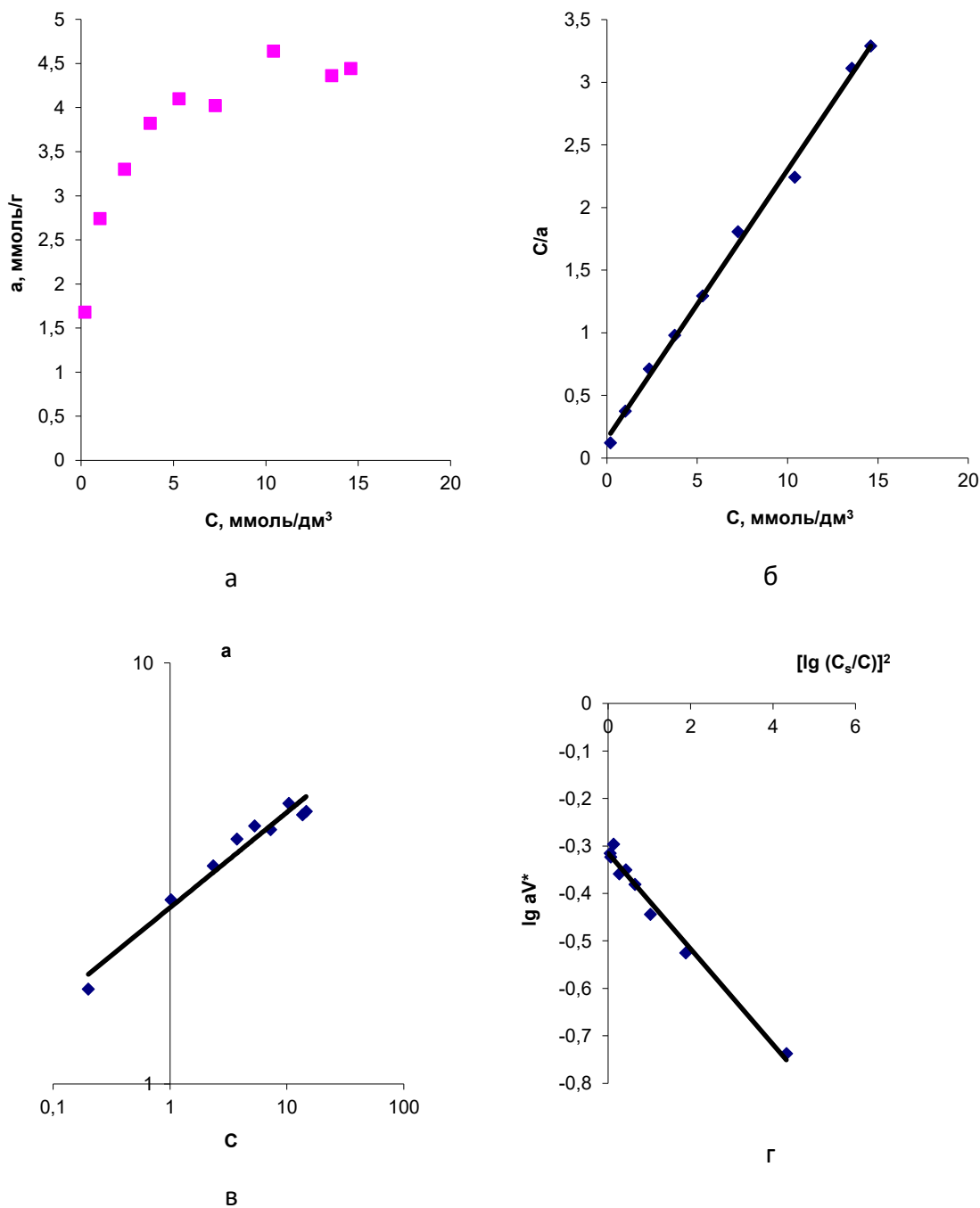
3.2 Встановлення структурно-сорбційних характеристик модифікованого активованого вугілля

Було досліджено структурно-сорбційні характеристики модифікованого сорбенту в порівнянні з вихідним активованим вугіллям торгової марки Filtrasorb 300.

Дослідження проводили за методикою описаною в пункті 2.2.4.

Стандартною речовиною для встановлення структурно-сорбційних характеристик сорбентів є водний розчин п-хлораніліну. На рисунку 3.3 наведено ізотерму адсорбції

п-хлораніліну на модифікованому сорбенті, та математично оброблені лінералізовані ізотерми за моделями Ленгмюра, Фрейндліха та Дубініна-Радускевича.



а, б – модель Ленгмюра; в – модель Фрейндліха; г – модель Дубініна-Радускевича

Рисунок 3.3 – Ізотерми сорбції розчину п-хлораніліну для модифікованого сорбенту.

У таблицях 3.2 – 3.4 представлено розраховані величини питомої адсорбції a_{∞} , питомого адсорбційного об'єму V_a , питомої площі поверхні сорбенту S , константи рівнянь Ленгмюра – K_L та Фрейндліха – K_F і $1/n$ у порівнянні з F300.

Таблиця 3.2 – Структурно-сорбційні характеристики зразків вугілля за моделлю Ленгмюра

Зразок	K_L	a_{∞} , ммоль/г	S , м ² /г
F300	1,40	4,31	1272
Модифікований сорбент	1,42	4,65	1372

Таблиця 3.3 – Структурно-сорбційні характеристики зразків вугілля за моделлю Дубініна-Радущкевича

Зразок	V_a , см ³ /г	a_{∞} , ммоль/г	S , м ² /г
F300	0,47	4,28	1263
Модифікований сорбент	0,48	4,43	1307

Таблиця 3.4 – Структурно-сорбційні характеристики зразків вугілля за моделлю Фрейндліха

Зразок	K_F	$1/n$
F300	2,34	0,25
Модифікований сорбент	2,62	0,23

Незначне зростання величин a_{∞} (на 4 – 8 %) та S (на 1 – 3 %) для модифікованого вугілля Filtrasorb 300, можливо, обумовлено збільшенням кількості активних центрів на поверхні сорбенту внаслідок наявності окрім оксидів заліза інших домішок.

3.3 Перевірка ефективності застосування модифікованого сорбенту на воді забрудненій органічними речовинами

Перевірка ефективності застосування модифікованого сорбенту проводили на модельних розчинах левамізолу, норсульфазолу, стрептоциду. Ці фармацевтичні препарати є типовими забрудниками стічних вод та потрапляють у води Дніпра та потребують глибокого очищення.

Методика отримання ізотерми сорбції левамізолу наведена в пункті 2.2.4.

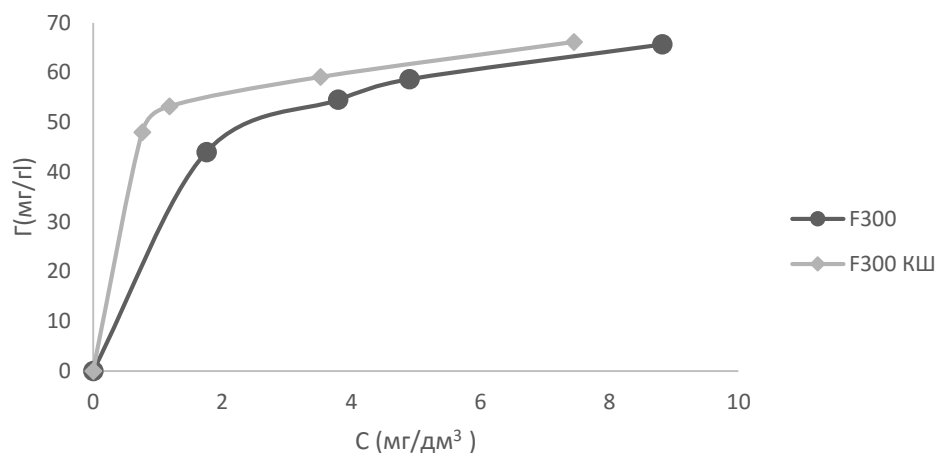


Рисунок 3.4 – Ізотерма сорбції левамізолу на F300 та синтезованому зразку F300КШ.

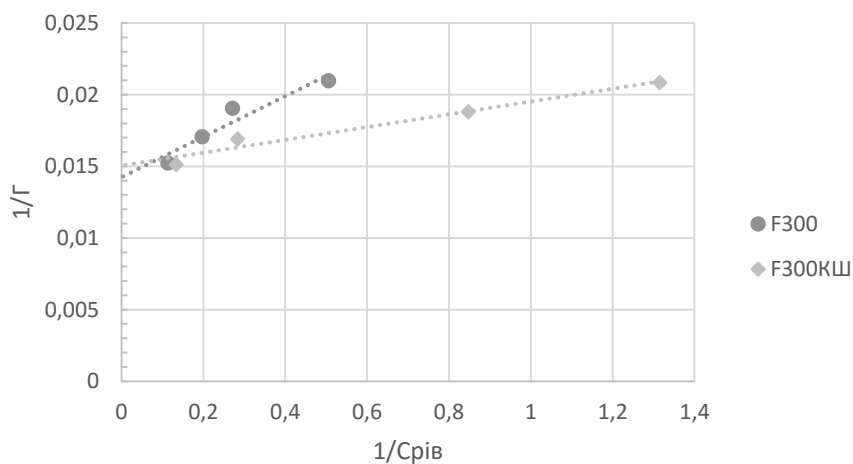


Рисунок 3.5 – Лінеаризована ізотерма Ленгмюра для левамізолу.

Константа рівноваги адсорбції за моделлю Ленгмюра у випадку вилучення левамізолу за допомогою активованого вугілля склала $0,99 \text{ дм}^3/\text{г}$, тоді як у випадку вилучення левамізолу за допомогою сорбенту на основі «червоного шламу» – $3,33 \text{ дм}^3/\text{г}$. Ємність моношару активованого вугілля склала $66,7 \text{ мг/г}$, сорбенту на основі «червоного шламу» – $71,4 \text{ мг/г}$, що свідчить про більшу кількість активних центрів на поверхні сорбенту на основі «червоного шламу».

Підвищення концентрації в 3 рази свідчить про вищу ефективність модифікованого сорбенту.

На рисунку 3.6 представлено рівняння Фрейндліха в графічній обробці, а в таблиці 3.5 в математичній обробці.

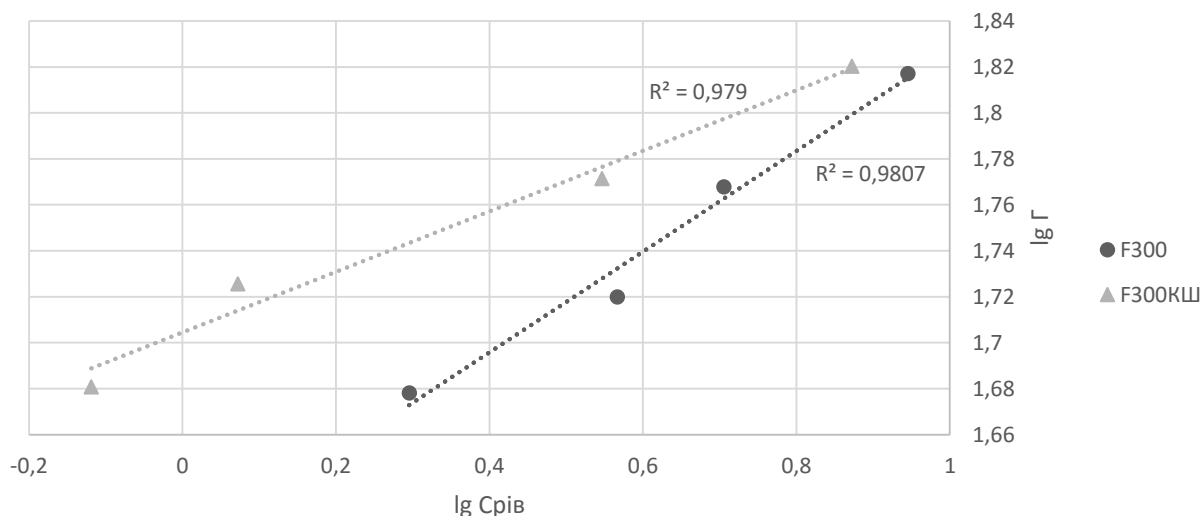


Рисунок 3.6 – Лінеаризована ізотерма Фрейндліха для левамізолу.

Таблиця 3.5 – Структурно-сорбційні характеристики зразків вугілля за моделлю Фрейндліха

Зразок	K_F	$1/n$
F300	40.56	4.56
F300КШ	50.63	7.6

На рисунку 3.7 представлено рівняння Тьомкіна в графічній обробці, а в таблиці 3.6 в математичній обробці.

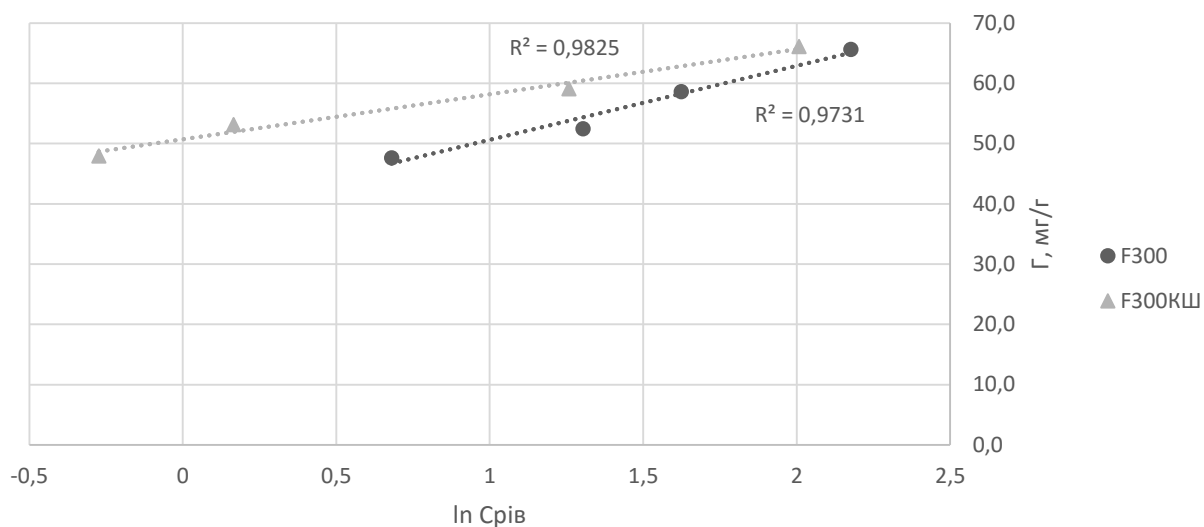


Рисунок 3.7 – Лінеаризована ізотерма Тьомкіна для левамізолу.

Таблиця 3.6 – Структурно-сорбційні характеристики зразків вугілля за моделлю Тьомкіна

Зразок	В, Дж/моль	Γ_{∞} , мг/г	b
F300	12.3	22.68	201.7
F300ЧШ	7.5	882.32	331.4

Методика отримання ізотерми сорбції норсульфазолу наведена в пункті 2.2.4.

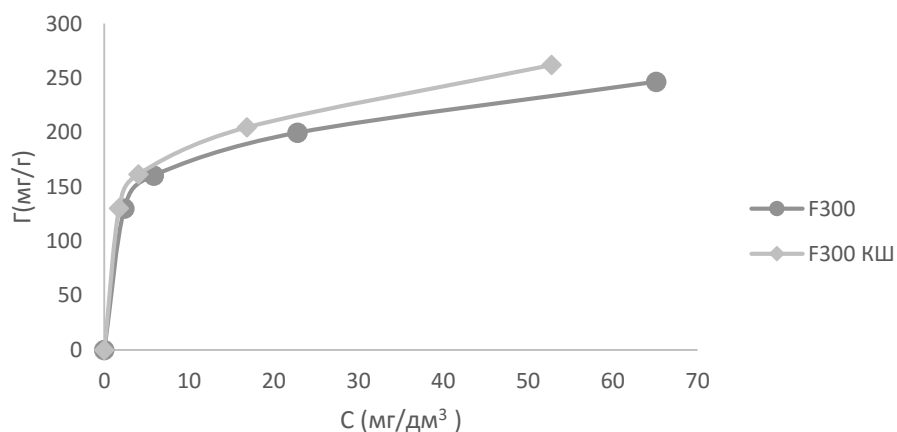


Рисунок 3.8 – Ізотерма сорбції норсульфазолу на F300 та синтезованому зразку F300ЧШ.

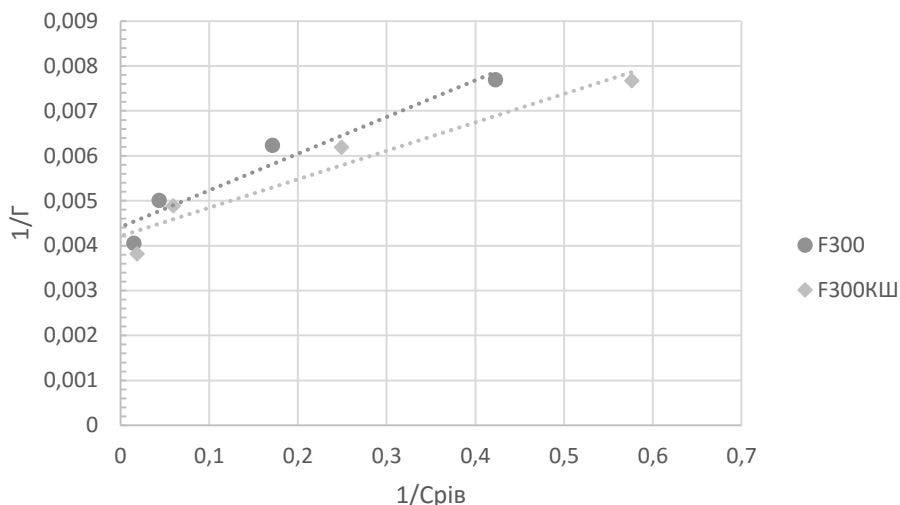


Рисунок 3.9 – Лінеаризована ізотерма Ленгмюра для норсульфазолу.

Константа рівноваги адсорбції за моделлю Ленгмюра у випадку вилучення норсульфазолу за допомогою активованого вугілля склала $0,51 \text{ дм}^3/\text{г}$, тоді як у випадку вилучення норсульфазолу за допомогою сорбенту на основі «червоного шламу» – $0,65 \text{ дм}^3/\text{г}$. Ємність моношару активованого вугілля склала $238,1 \text{ мг/г}$, сорбенту на основі «червоного шламу» – $243,9 \text{ мг/г}$, що свідчить про більшу кількість активних центів на поверхні сорбенту на основі «червоного шламу».

На рисунку 3.10 представлено рівняння Фрейндліха в графічній обробці, а в таблиці 3.7 в математичній обробці.

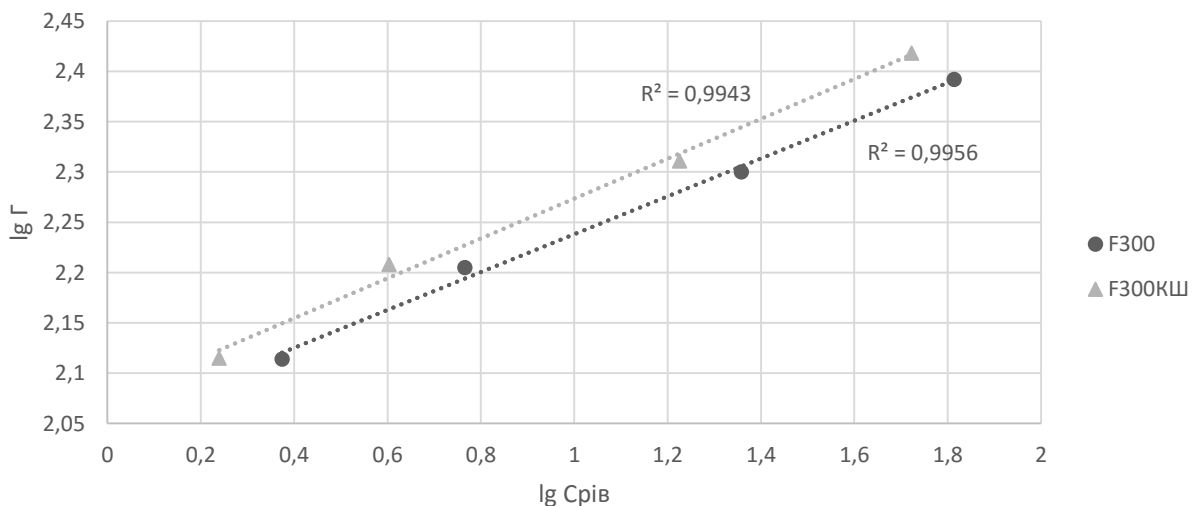


Рисунок 3.10 – Лінеаризована ізотерма Фрейндліха для норсульфазолу.

Таблиця 3.7 – Структурно-сорбційні характеристики зразків вугілля за моделлю Фрейндліха

Зразок	K_F	$1/n$
F300	112.2	5.31
F300ЧШ	118.9	5.05

На рисунку 3.11 представлено рівняння Тьомкіна в графічній обробці, а в таблиці 3.8 в математичній обробці.

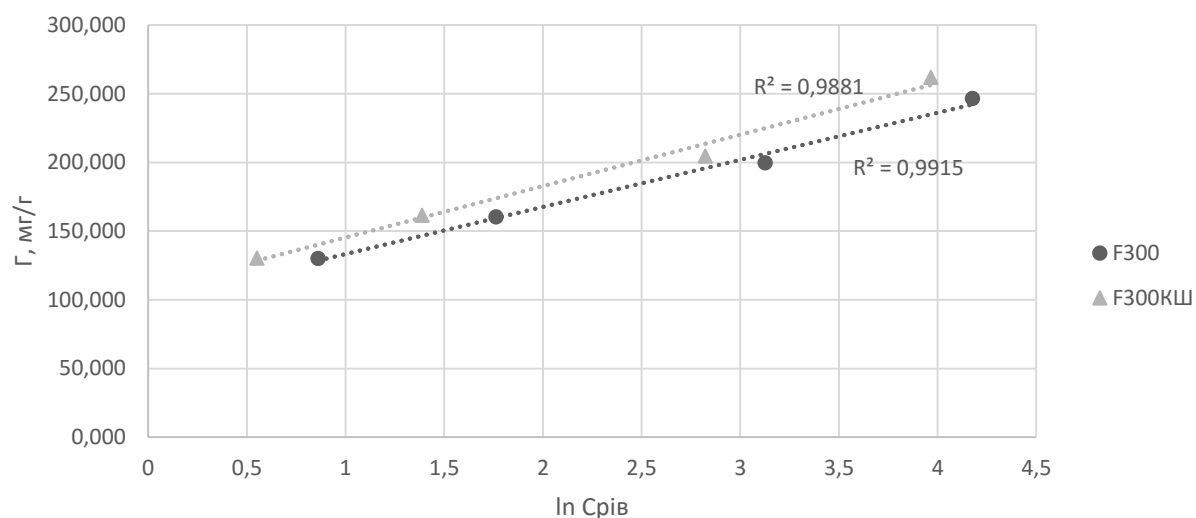


Рисунок 3.11 – Лінеаризована ізотерма Тьомкіна для норсульфазолу.

Таблиця 3.8 – Структурно-сорбційні характеристики зразків вугілля за моделлю Тьомкіна

Зразок	B , Дж/моль	Γ_{∞} , мг/г	b
F300	34.3	17.96	72.2
F300ЧШ	7.5	17.87	66.1

Методика отримання ізотерми сорбції норсульфазолу наведена в пункті 2.2.4.

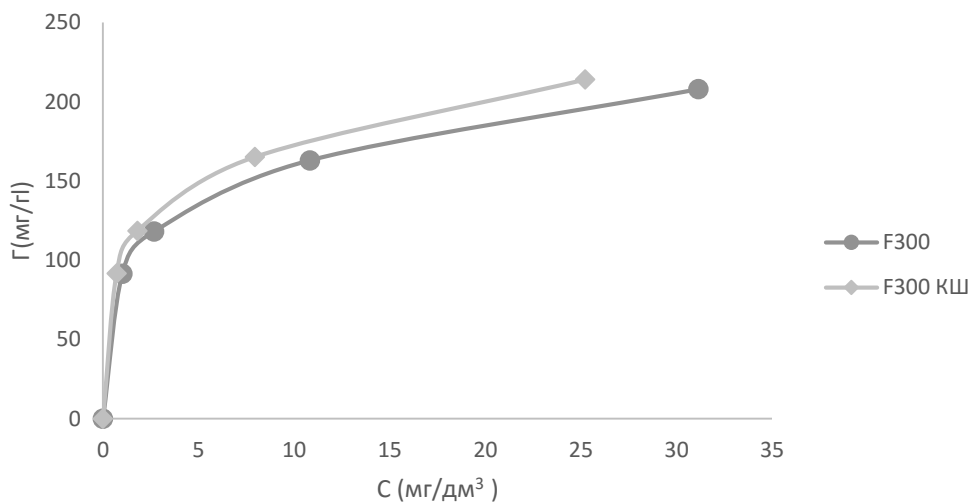


Рисунок 3.12 – Ізотерма сорбції стрептоциду на F300 та синтезованому зразку F300ЧШ.

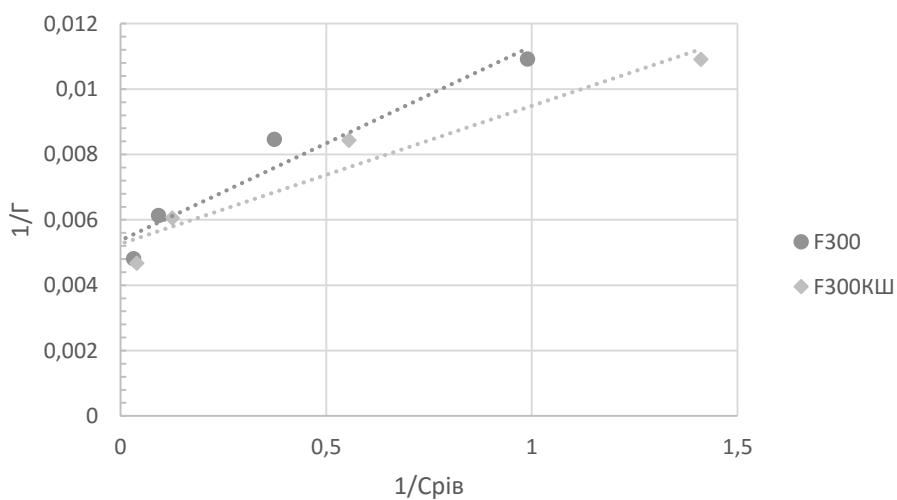


Рисунок 3.13 – Лінеаризована ізотерма Ленгмюра для стрептоциду.

Константа рівноваги адсорбції за моделлю Ленгмюра у випадку вилучення стрептоциду за допомогою активованого вугілля склала 0,92 дм³/г, тоді як у випадку вилучення стрептоциду за допомогою сорбенту на основі «червоного шламу» – 1,24 дм³/г. Ємність моношару активованого вугілля склала 185,2 мг/г, сорбенту на основі «червоного шламу» - 192,3 мг/г, що свідчить про більшу кількість активних центрів на поверхні сорбенту на основі «червоного шламу».

На рисунку 3.14 представлено рівняння Фрейндліха в графічній обробці, а в таблиці 3.9 в математичній обробці.

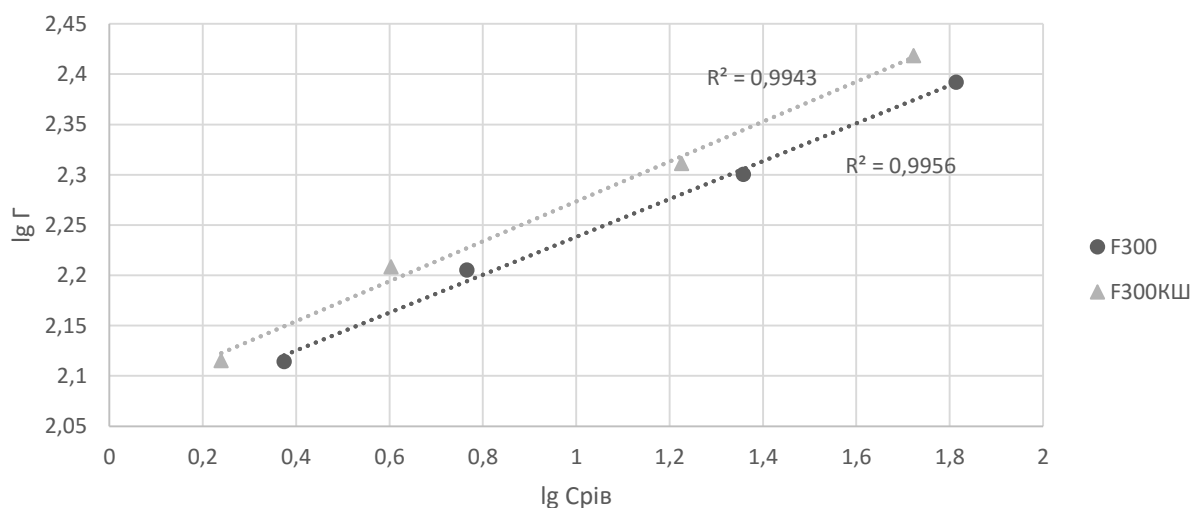


Рисунок 3.14 – Лінеаризована ізотерма Фрейндліха для стрептоциду.

Таблиця 3.9 – Структурно-сорбційні характеристики зразків вугілля за моделлю Фрейндліха

Зразок	K_F	$1/n$
F300	92.3	4.21
F300ЧШ	101.1	4.27

На рисунку 3.15 представлено рівняння Тьомкіна в графічній обробці, а в таблиці 3.10 в математичній обробці.

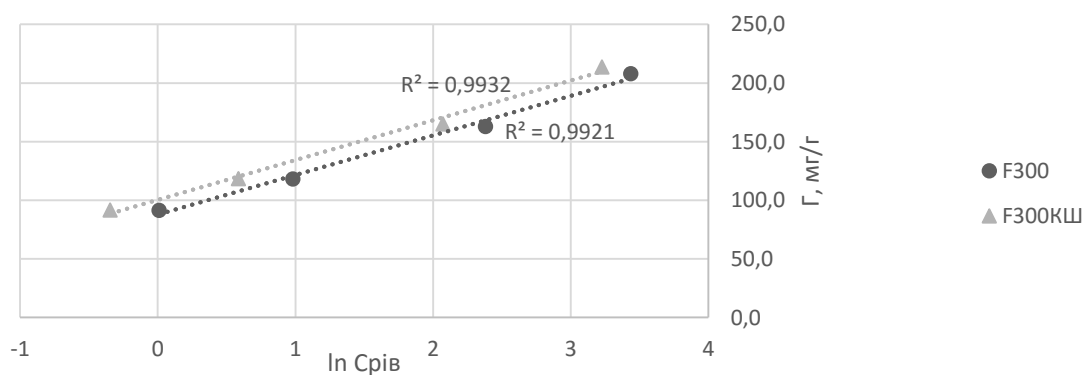


Рисунок 3.15 – Лінеаризована ізотерма Тьомкіна для стрептоциду.

Таблиця 3.10 – Структурно-сорбційні характеристики зразків вугілля за моделлю Тьомкіна

Зразок	V , Дж/моль	Γ_{∞} , мг/г	b
F300	33.7	13.48	73.4
F300ЧШ	33.9	19.35	73.1

Для кожної пари значень рівноважної концентрації і граничного значення адсорбції провели розрахунки, описані в пункті 2.2.4. В таблиці 3.11 наведені розрахункові параметри для визначення величини вільної енергії адсорбції Гіббса при сорбції левамізолу на активованому вугіллі та сорбенті на основі «червоного шламу».

Таблиця 3.11 – Розрахункові параметри сорбції левамізолу

№	C речов., ммоль/кг	X	a речов., ммоль/г	a (H_2O), ммоль/г	Y	lg Y/X	Θ
1	0,009	1,54533E-07	0,234	26,310	0,009	4,755	0,071
2	0,020	3,63624E-07	0,256	26,113	0,010	4,427	0,078
3	0,024	4,317E-07	0,287	25,846	0,011	4,406	0,088
4	0,043	7,76943E-07	0,321	25,550	0,012	4,204	0,098
1чШ	0,004	6,70064E-08	0,235	26,299	0,009	5,121	0,072
2чШ	0,006	1,03962E-07	0,260	26,078	0,010	4,978	0,080
3чШ	0,017	3,10136E-07	0,289	25,828	0,011	4,553	0,088
4чШ	0,036	6,56351E-07	0,324	25,529	0,013	4,280	0,099

Для сорбції левамізолу на активованому вугіллі величина зміної енергії адсорбції Гіббса склала 34 кДж/моль, для сорбенту на основі «червоного шламу» 42,6 кДж/моль.

В таблиці 3.12 наведені розрахункові параметри для визначення величини вільної енергії адсорбції Гіббса при сорбції норсульфазолу на активованому вугіллі та сорбенті на основі «червоного шламу».

Таблиця 3.12 – Розрахункові параметри сорбції норсульфазолу

№	С речов., ммоль/кг	X	а речов., ммоль/г	а (Н ₂ O), ммоль/г	Y	lg Y/X	Θ
1	0,009	1,66666E-07	0,509	23,612	0,021	5,103	0,167
2	0,023	4,10943E-07	0,628	22,511	0,027	4,820	0,206
3	0,089	1,60759E-06	0,782	21,083	0,036	4,347	0,256
4	0,255	4,59302E-06	0,966	19,380	0,047	4,014	0,316
1чш	0,007	1,22294E-07	0,510	23,601	0,021	5,238	0,167
2чш	0,016	2,8262E-07	0,633	22,469	0,027	4,986	0,207
3чш	0,066	1,18552E-06	0,802	20,902	0,037	4,493	0,262
4чш	0,207	3,7226E-06	1,026	18,820	0,052	4,143	0,336

Для сорбції левамізолу на активованому вугіллі величина енергії адсорбції Гіббса склала 35,8 кДж/моль, для сорбенту на основі «червоного шламу» 36,3 кДж/моль.

В таблиці 3.13 наведені розрахункові параметри для визначення величини вільної енергії адсорбції Гіббса при сорбції стрептоциду на активованому вугіллі та сорбенті на основі «червоного шламу».

Таблиця 3.13– Розрахункові параметри сорбції стрептоциду

№	С речов., ммоль/кг	X	а речов., ммоль/г	а (Н ₂ O), ммоль/г	Y	lg Y/X	Θ
1	0,006	1,05631E-07	0,532	23,623	0,022	5,319	0,166
2	0,016	2,79482E-07	0,686	22,252	0,030	5,030	0,215
3	0,063	1,13113E-06	0,947	19,946	0,045	4,603	0,296
4	0,181	3,25584E-06	1,208	17,636	0,064	4,294	0,378
1чш	0,004	7,40517E-08	0,532	23,617	0,022	5,474	0,166
2чш	0,010	1,88155E-07	0,689	22,230	0,030	5,204	0,215
3чш	0,046	8,30743E-07	0,959	19,840	0,046	4,744	0,300
4чш	0,146	2,63637E-06	1,242	17,331	0,067	4,404	0,388

Для сорбції стрептоциду на активованому вугіллі величина зміної енергії адсорбції Гіббса склала 34,7 кДж/моль, для сорбенту на основі «червоного шламу» 35,8 кДж/моль.

Перевірка ефективності застосування модифікованого сорбенту на складних об'єктах здійснили шляхом вилучення з води барвника. В якості барвника використовували розчин «Метиленовий синій» та спиртовий розчин «Метиленовий синій». Ізотерми сорбції представлені на рисунку 3.16 та 3.17 відповідно.

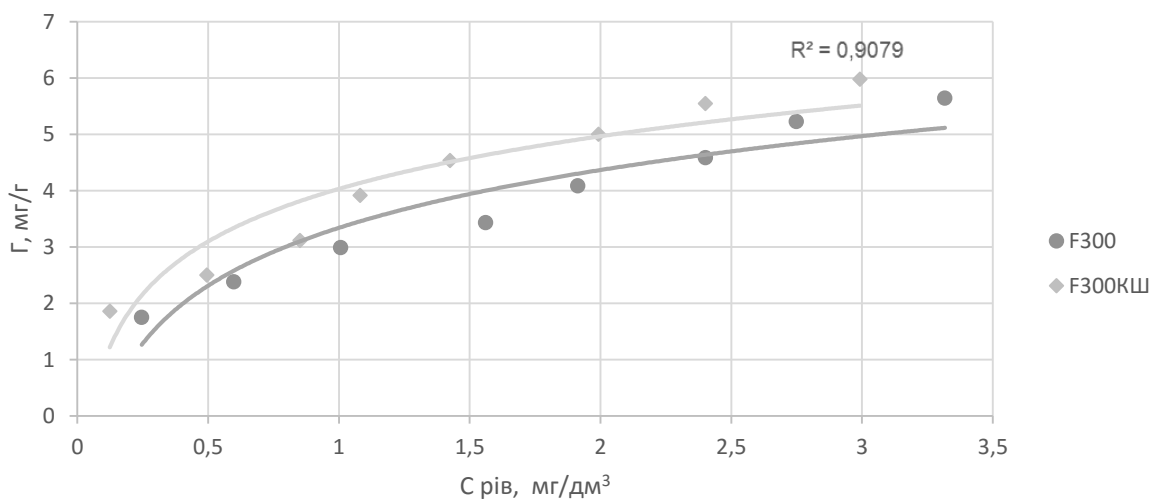


Рисунок 3.16 – Ізотерма сорбції водного розчину барвника «Метиленового синього» на F300 та синтезованому зразку F300ЧШ.

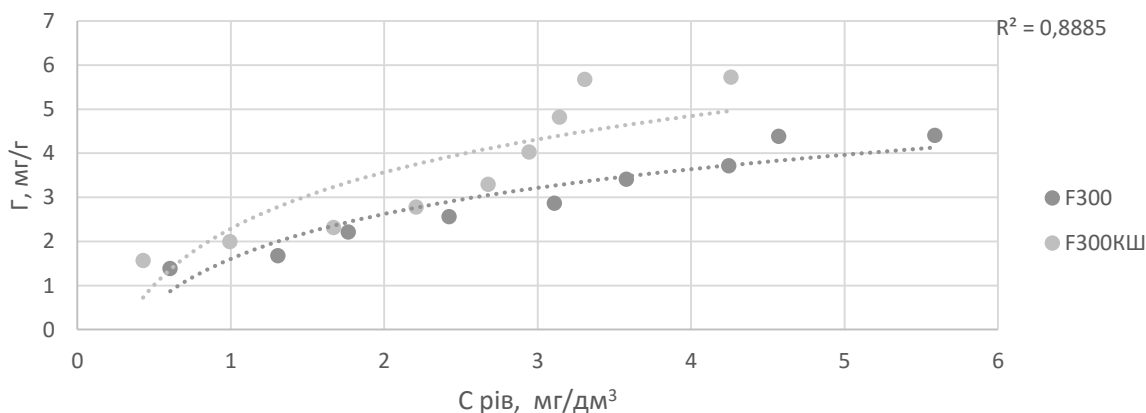


Рисунок 3.17 – Ізотерма сорбції спиртового розчину барвника «Метиленового синього» на F300 та синтезованому зразку F300ЧШ.

Використовуючи моделлі Ленгмюра, Фрейндліха та Тьомкіна розраховано структурно-сорбційні характеристики модифікованого сорбенту.

На рисунку 3.18 та 3.19 представлено рівняння Ленгмюра в графічній обробці, а в таблиці 3.14 в математичній обробці.

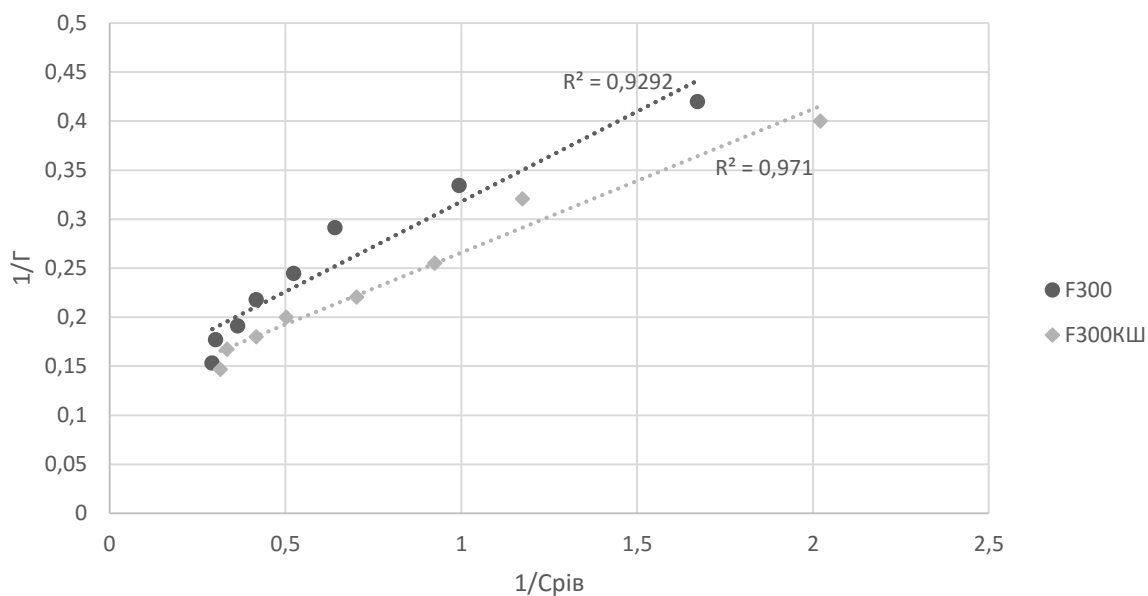


Рисунок 3.18 – Лінеаризована ізотерма Ленгмюра для розчину барвника «Метиленового синього».

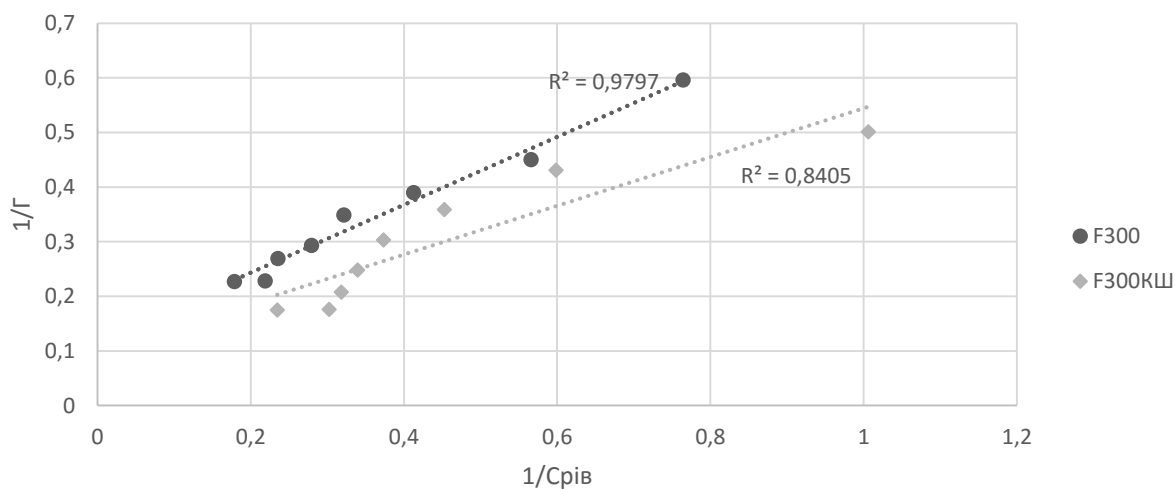


Рисунок 3.19 – Лінеаризована ізотерма Ленгмюра для спиртового розчину барвника «Метиленового синього».

Таблиця 3.14 – Структурно-сорбційні характеристики зразків вугілля за моделлю Ленгмюра

Зразок	«Метиленовий синій»		«Метиленовий синій» спирт.	
	K_L	a_∞ , ммоль/г	K_L	a_∞ , ммоль/г
F300	0.145	7.435	0.121	8.418
F300ЧШ	0.123	8.375	0.116	10.256

На рисунку 3.20 та 3.21 представлено рівняння Фрейндліха в графічній обробці, а в таблиці 3.15 в математичній обробці.

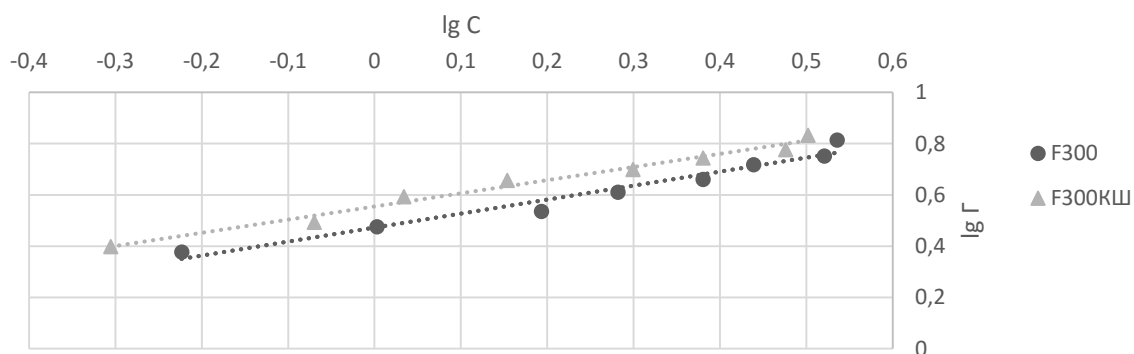


Рисунок 3.20 – Лінеаризована ізотерма Фрейндліха для водного розчину барвника «Метиленового синього».

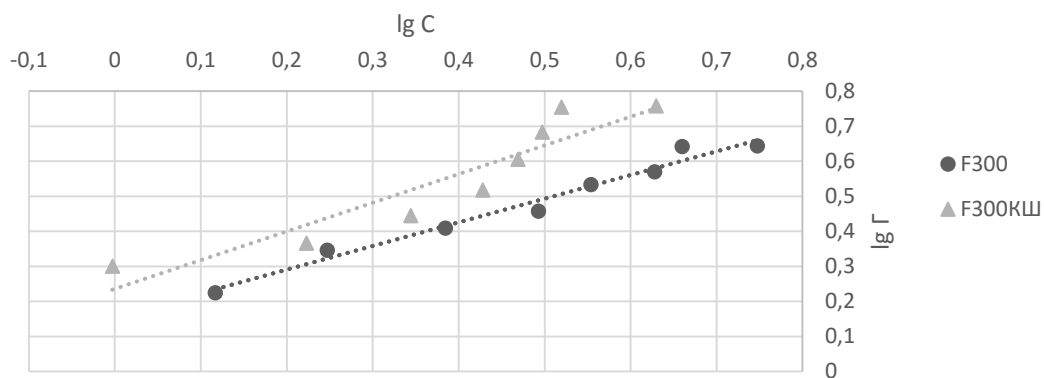


Рисунок 3.21 – Лінеаризована ізотерма Фрейндліха для спиртового розчину барвника «Метиленового синього».

Таблиця 3.15 – Структурно-сорбційні характеристики зразків вугілля за моделлю Фрейндліха

Зразок	«Метиленовий синій» водн. р-н		«Метиленовий синій» спирт. р-н	
	K_F	$1/n$	K_F	$1/n$
F300	2.968	0.55	1.43	0.68
F300ЧШ	1.802	0.51	4.24	0.82

На рисунку 3.22 та 3.23 представлено рівняння Тьомкіна в графічній обробці, а в таблиці 3.16 в математичній обробці.

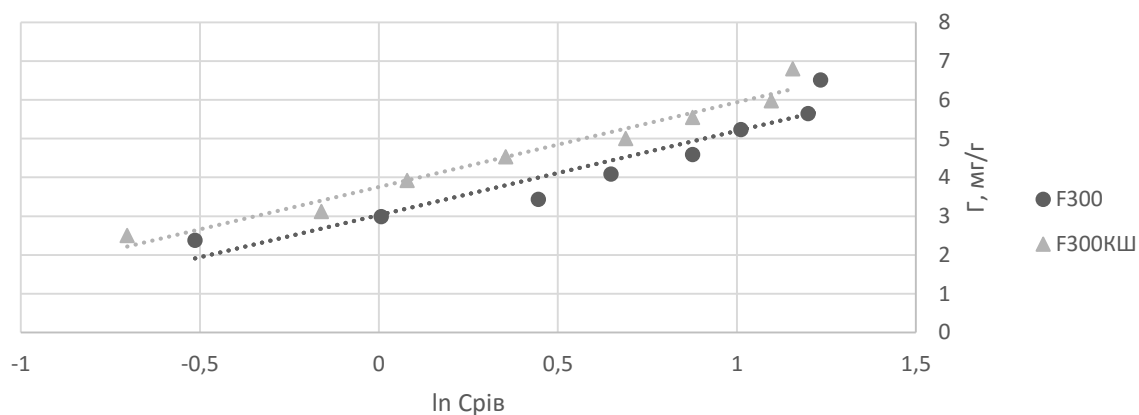


Рисунок 3.22 – Лінеаризована ізотерма Тьомкіна для водного розчину барвника «Метиленового синього».

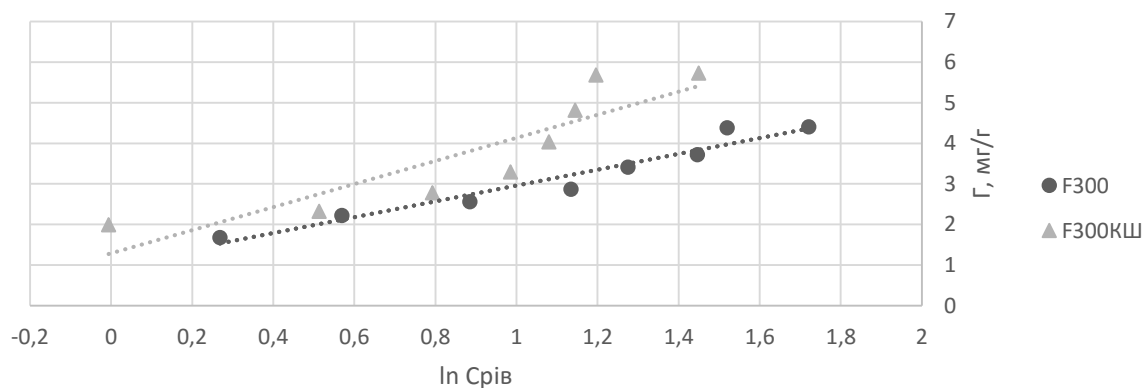


Рисунок 3.23 – Лінеаризована ізотерма Фрейндліха для спиртового розчину барвника «Метиленового синього».

Таблиця 3.16 – Структурно-сорбційні характеристики зразків вугілля за моделлю Тьомкіна

Зразок	«Метиленовий синій»			«Метиленовий синій» спирт.		
	В, Дж/моль	Γ_{∞} , мг/г	b	В, Дж/моль	Γ_{∞} , мг/г	b
F300	2.173	4.02	1139.5	1.465	11.3	1690.3
F300ЧШ	2.183	5.57	1133.9	1.452	17.6	1704.6

Доведено [81], що процес модифікації поверхні активованого вугілля позитивно впливає на процес біосорбції. На рисунку 3.24 показано ріст біоплівки на активованому вугіллі торгової марки та модифікованому активованому вугіллі.



а – активоване вугілля марки F300



б – модифікований сорбент

Рисунок 3.24 – Біосорбція хлорфенолу.

Спонтанний активний розвиток біоплівки на поверхні носія промотований оксидами металів, які здатні інтенсифікувати окисні процеси, збільшувати швидкість іммобілізації бактерій і посилювати їх стійкість до несприятливих зовнішніх умов. Модифікування активованого вугілля сприяє деструкції на його поверхні і в міжпоровому просторі органічних забруднювачів та подовжує термін експлуатації сорбційного матеріалу.

ВИСНОВКИ

Підібрано кислотно-термічний метод модифікування активованого вугілля компонентами «червоного шламу». Як кислотний агент для активації поверхні «червоного шламу» обрано хлоридну кислоту, оскільки її застосування забезпечує максимальне вилучення цінних компонентів з відходів у вигляді хлоридів металів. Метод просочення та термічної активації сприяє формуванню на поверхні активованого вугілля оксидної плівки тим самим збільшуючи значення питомої площі поверхні вуглецевмісних матеріалів.

Встановлено морфологію модифікованого вуглецевмісного матеріалу. Виявлено, що основними компонентами є Fe_2O_3 та Al_2O_3 , з частковим включенням хлоридів заліза та алюмінію, які залишаються на поверхні носія під час модифікування вугілля хлоридною кислотою.

Отриманні данні щодо кислотно-основних характеристик свідчать про збільшення аніонної ємності модифікованого сорбенту з 0,4125 до 0,4750, за рахунок формування на поверхні сполук таких як, Fe-O-OH^- та Al-OH^- , які приймають участь в йонному обміні між поверхневими групами модифікованого сорбенту та групами забрудників з розчину.

Розраховано структурно – сорбційні характеристики модифікованого вуглецевмісного матеріалу та встановлено, що новий матеріал має більшу питому поверхні визначену за моделю Ленгмюра у порівняння з активованим вугіллям торгової марки.

Перевірено можливість використання отриманого модифікованого вуглецевмісного матеріалу в технології очищення стічних вод фармацевтичних виробництв. Ефективність вилучення органічних забрудників модифікованим матеріалом збільшено у 3 рази.

Визначено кількісні характеристики процесів сорбції левамізолу, норсульфазолу та стрептоциду на модифікованому вуглецевмісному матеріалі та активованому вугіллі за допомогою моделей Ленгмюра, Фрейндліха та Тьомкіна.

Константа рівноваги адсорбції за моделлю Ленгмюра у випадку вилучення левамізолу за допомогою активованого вугілля склала $0,99 \text{ дм}^3/\text{г}$, тоді як у випадку вилучення левамізолу за допомогою активованого вугілля модифікованого компонентами «червоного шламу» – $3,33 \text{ дм}^3/\text{г}$. Ємність моношару активованого вугілля склала $66,7 \text{ мг/г}$, а модифікованого матеріалу – $71,4 \text{ мг/г}$, що свідчить про більшу кількість активних центрів на поверхні активованого вугілля модифікованого компонентами «червоного шламу».

Константа рівноваги адсорбції за моделлю Ленгмюра у випадку вилучення норсульфазолу за допомогою активованого вугілля склала $0,51 \text{ дм}^3/\text{г}$, тоді як у випадку вилучення норсульфазолу за допомогою сорбенту на основі «червоного шламу» – $0,65 \text{ дм}^3/\text{г}$. Ємність моношару активованого вугілля склала $238,1 \text{ мг/г}$, сорбенту на основі «червоного шламу» – $243,9 \text{ мг/г}$, що свідчить про більшу кількість активних центрів на поверхні сорбенту на основі «червоного шламу».

Константа рівноваги адсорбції за моделлю Ленгмюра у випадку вилучення стрептоциду за допомогою активованого вугілля склала $0,92 \text{ дм}^3/\text{г}$, тоді як у випадку вилучення стрептоциду за допомогою сорбенту на основі «червоного шламу» – $1,24 \text{ дм}^3/\text{г}$. Ємність моношару активованого вугілля склала $185,2 \text{ мг/г}$, сорбенту на основі «червоного шламу» – $192,3 \text{ мг/г}$, що свідчить про більшу кількість активних центрів на поверхні сорбенту на основі «червоного шламу».

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Койнова І. Вплив фармацевтичних відходів на довкілля та проблеми поводження з ними [Текст] / І. Койнова, Д. Ковпак // Вісник Львів УН-ТУ. – № 26. – 2009 – С. 194–199.
2. Heberer T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data [Text] / T. Heberer // Toxicology Letters. – 2002. Vol. 10. – P. 5–17.
3. Daughton C. Chemicals from Pharmaceuticals and Personal Care Products [Text] / C. Daughton // Water: Science and Issues. – 2003. Vol. 1. – P. 158–164.
4. Jones O., Voulvoulis N., Lester J. Human Pharmaceuticals in the aquatic environment – a review [Text] / O. Jones, N. Voulvoulis, J. Lester // Environmental Technology. – 2001. Vol. 22. – P. 1383–1394.
5. Steger-Hartmann T. Biological degradation of cyclophosphamide and its occurrence in sewage water [Text] / T. Steger-Hartmann, K. Kummer, A. Hartmann // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 1997. Vol. 36. – P. 174–179.
6. Сердюк А. М. Фармацевтичні відходи: проблеми поводження та шляхи вирішення [Текст]/ А. М. Сердюк, Ю. В. Бардик, Н. М. Коваль // Довкілля та здоров'я. – №3 (30). – 2004 – С. 32–37.
7. Sandra M. Pollution Prevention Measures for Unwanted Pharmaceuticals [Електронний ресурс] / Columbia university in the city of New York. – 2005 – Режим доступу: [http://www.seas.columbia.edu/earth/wtert/sofos/Gualtero_IETerm .pdf](http://www.seas.columbia.edu/earth/wtert/sofos/Gualtero_IETerm.pdf).
8. Громовик Б. П. Екологічні проблеми фармацевтичної галузі з погляду логістики [Текст] / Б. П. Громовик// Фармацевтичний журнал. – № 4. – 2001 – С. 15–20.

9. Карлина А. И. Анализ современных и перспективных способов воздействия на природные и сточные воды [Текст] / А. И. Карлина // Вестник Иркутского государственного технического университета. – №5. – 2015 – С.146 –150.
10. Chandra M. Progress of Red Mud Utilization: An Overview [Text] / M. Chandra, S. Harekrushna, K. Santosh, et. al. // Himanshu American Chemical Science Journal. – 2014. Vol. 476. – P. 255-279.
11. Tsakiridis P. Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker [Text] / P. Tsakiridis, S. Agatzini-Leonardou, P. Oustadakis // Journal of Hazardous Materials. – 2004. Vol. 116. – P. 103-110.
12. Петрушка І. М. Очищення стічних вод від барвників природними сорбентами [Текст] / І. М. Петрушка, Г. З. Леськів, Г. І. Плахтій // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». – № 488. – 2003 – С. 230–233.
13. Пінчук Д. В. Застосування природних адсорбентів в технологіях водопідготовки [Текст] / Д. В. Пінчук, А. В. Іванченко, Д. О. Єлатонцев // Хімія та сучасні технології : Тези доповідей VIII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених; Дніпро ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний Університет», 26 – 28 квітня 2017. – Дніпро, 2017. – 145с. : іл. – Бібліогр.: в кінці тез. – С.45.
14. Сорокіна К. Б. Застосування природних дисперсних мінералів і їх модифікованих аналогів для покращення процесів очищення та доочищення питної води / К. Б. Сорокіна // Коммунальное хозяйство городов научно–технический сборник. – №74. – 2006 – С. 158–164.
15. Сакалова Г. В. Науково – теоретичні основи комбінованих процесів очищення водних середовищ із використанням природних сорбентів [Текст] / Г. В. Сакалова // Дисертація на здобуття наукового ступення доктора технічних наук. – Львів, 2017. – С. 67–70.

16. Челищев Н.Ф. Цеолиты - новый тип минерального сырья [Текст] / Н. Ф. Челищев, Б. Г. Беренштейн, В. Ф. Володин – М.: Недра, 1987. – 175 с. : іл. – Бібліогр.: с. 173–174. – 1500 пр. – ISBN 5–02–002637–9.
17. Корчик Н.М. Знефлуорювання питної води сорбцією природними мінералами в локальних системах [Текст] / Н.М. Корчик, Н.М. Буденкова // Вісник Національного університету водного господарства та природокористування. – №2 (58). – 2012 – С. 49–56.
18. Солоха І.В. Технологічні аспекти отримання керамічних адсорбентів на основі синтетичних цеолітів [Текст] / І.В. Солоха, Я.І. Вакула, М.Г. Пона, А.І. Чверенчук // Восточно–европейский журнал передовых технологий. – №4/8 (64). – 2013 – С. 48–55.
19. Akyil, S. Preparation of composite adsorbents and their characteristics [Text] / S. Akyil, M. Eral // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2005. – P. 33–37.
20. Кириченко О. В. Дослідження структурних особливостей карбонатомісних природних і модифікованих бентонітових глин [Текст] / О. В. Кириченко, В. В. Кочубей, М. С. Мальований // Екологічна безпека. – №2 (6). – 2009 – С. 64–69.
21. Кріп І. М. Модифікування сірих язівських глин кислими розчинами хлориду заліза (III) з метою одержання залізовмісних глинистих сорбентів [Текст] / І. М. Кріп, К. В. Степова // Вісник НУ «Львівська політехніка» – № 536. – 2005. – С. 163–165.
22. Кримова В. В. Дослідження процесів адсорбції іонів Fe^{3+} на бентоніту [Текст] / В. В. Кримова, Е. А. Щербін // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В. І. Вернадського. Серія «Біологія, хімія». – Т. 25 (64), № 4. – 2012 – С. 248–254.
23. Мельник Л. М. Регенерація природного морденіту і синтетичного цеоліту NAC для повторного використання в зневодненні водно–спиртових розчинів [Текст]

- / Л.М. Мельник, В. В. Манк, Г. М. Біла, Н. А. Ткачук. // Харчова промисловість.— №4.— 2005 — С. 53–56.
24. Рустамов С. М. Сорбционно каталитическая очистка производственных вод от эпихлоргидрина на модифицированных природных цеолитах [Текст] / С. М. Рустамов, З. З. Баширов, Ф. М. Насири // Адсорбенты и адсорбционные процессы в решении проблемы охраны природы. — Кишинев.: Штиинца, 1986 — С. 61–62.
 25. Мальований М. Модифікування природних цеолітів і перспективи їх використання [Текст] / М. Мальований, З. Одноріг, І. Гузьова // Хімічна промисловість України. — №5. — 1999 — С.10 — 12.
 26. Мацієвська О. О. Використання цеолітів карпатських родовищ у процесах очищення питної води від амонійного азоту [Текст] / О. О. Мацієвська // Автореферат дисертації кандидата технічних наук — Львів, 1998 — 20 с.
 27. Махорин К. Е. Очистка питьевой воды активными углями [Текст] / К. Е. Махорин, И. Я. Пищай// Химия и технология воды. — Т.19, №2. — 1997 — С. 188–195.
 28. Махорин К. Е. Активные угли и их применение в водоподготовке [Текст] / К. Е. Махорин // Химия и технология воды. — Т.20, №1. — 1998 — С. 52–60.
 29. Алексеева Л. П. Уменьшение концентрации хлороганических соединений [Текст] / Л. П. Алексеева, В. Л. Драгинский // Водоснабжение и санитарная техника. — №9 — 2009 — С.4–6.
 30. Демин И. А. Новый фильтровально-сорбционный материал для очистки питьевой воды [Текст] / И. А. Демин, А. А. Данилов // Вода и экология: проблемы и решения. — №3(8). — 2001 — С. 28–31.
 31. Chandra, M. Progress of Red Mud Utilization: An Overview [Text] / M. Chandra, S. Harekrushna, K. Santosh, et. al. // Himanshu American Chemical Science Journal. — 2014. Vol. 476. — P. 255-279.

32. Губіна, В. Г. Червоні шлами Миколаївського глиноземного заводу – цінна техногенна сировина [Текст] / В. Г. Губіна, В. М. Кадошніков //– Геолого-мінералогічний вісник. – № 2. – 2005 – 102 с.
33. Tsakiridis, P. Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker [Text] / P. Tsakiridis, S. Agatzini-Leonardou, P. Oustadakis // Journal of Hazardous Materials. – 2004. Vol. 116. – P. 103 – 110.
34. Bhatnagar A. A, review of the use of red mud as adsorbent for the removal of toxic pollutants from water and wastewater [Text] / Amit Bhatnagar, Vítor J.P. Vilar, Cidália M.S. Botelho & Rui A.R. Boaventura /Environmental Technology – 2011, Vol. 120. – P. 231-249.
35. Dong-Yan, L. Stockpiling and comprehensive utilization of red mud research progress [Text] / L. Dong-Yan, W. Chuan-Sheng // Materials. – 2012. Vol. 5. – P. 1232-1246.
36. Wang, P. Physical and Chemical Properties of Sintering Red Mud and Bayer Red Mud and the Implications for Beneficial Utilization [Текст] / P. Wang, L. Dong // Materials. – 2012. Vol. 5 Issue 10. – P. 1800-1810.
37. Zhang, J. J. Experimental investigation on leaching metals from red mud (In Chinese) [Text] / J. J. Zhang, Z. G. Den, T. H. Xu // Light Metals. – 2005. Vol. 2. – P. 13-15.
38. Khaitan S. Mechanisms of Neutralization of Bauxite Residue by Carbon Dioxide [Text] / S. Khaitan, D. Dzombak, V. Gregory // Journal of Environmental Engineering. – 2009. Vol. 6. – P. 433-438.
39. Chunmei, S. Carbondioxide sequestration via pH reduction of red mud using liquid CO₂ [Text] / S. Chunmei, X. Jianhang, B. Eric, E. Robert // ACS Division of Fuel Chem. – 2005. Vol. 45(4). – P. 703-705.
40. Chingombe P. Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon [Text] / Chingombe P., Saha B., Wakeman R.J. / Carbon. – 2005 – P. 3132–3143.

41. Kinoshita K. Carbon Electrochemical and Physicochemical Properties [Text] / K. Kinoshita – N. Y.: Wiley, 1988. – 533p. – ISBN– 0–471–84802–6.
42. Adhoum N. Removal of cyanide from aqueous solution using impregnated activated carbon [Text] / N. Adhoum, L. Monser // Chemical Engineering and Processing – 2002. Vol 41. – P. 17–21.
43. Yang R.T. Adsorption [Text] / R. T. Yang – Series on Chemical Engineering, 2003, Vol. 1. – 364p. – ISBN – 1860940471.
44. Leon L.Y. Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon [Text] / L. Y. Leon, C. A. Solar, J. M. Calemma // Carbon. – 1991, Vol. 30. – P. 797–811.
45. Seke M.D. Effects of the textural and surface properties of activated carbon on the adsorption of gold di-cyanide [Text] / M. D. Seke, R. F. Sandenbergh, N. M. Vegter // Minerals Engineering – 2000, Vol. 13. – P. 527–540.
46. Zhao N. Surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption rate of Cr(VI) [Text] / N. Zhao, W. Na, J. Li , // Chemical Engineering Journal – 2005, Vol. 115. – P. 133–138.
47. Smisek M. Active Carbon: Manufacture, Properties and Applications [Text] / M. Smisek, S. Cerny – Elsevier Science Ltd, 1970. – 479p. – ISBN – 9780444407733.
48. Jiang Z. Activated carbons chemically modified by concentrated H₂SO₄ for the adsorption of the pollutants from wastewater and the dibenzothiophene from fuel oils [Text] / Z. Jiang, Y. Liu, X. Sun // Langmuir. – 2003. Vol. 19(3) – P. 731–736.
49. Wu S.N. Modification of a commercial activated carbon for metal adsorption by several approaches [Электронный ресурс] / Режим доступа: <https://pdfs.semanticscholar.org/6715/cbc560391c52d4817a13f6066977572ca9b4.pdf>.
50. Aggarwal D. Adsorption of chromium by activated carbon from aqueous solution [Text] / D. Aggarwal, M. Goyal, R. C. Bansal // Carbon. – 1999. Vol. 37 – P. 1989–1997.

51. Hoang H.B. Adsorption of $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ from aqueous solutions on the surface of activated carbons modified with acetic acid [Text] / H. B. Hoang, H. J. Abanto-Chavez, I. A. Kozhemyakina // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2003. Vol. 76. – P. 1418–1422.
52. Domingo-Garcia M. Effect of some oxidation treatment on the textural characteristics and surface chemical nature of an activated carbon [Text] / M. Domingo-Garcia, F. J. Lopez-Garzon, M. Perez-Mendoza // Journal of Colloid and Interface Science. – 2000. Vol. 222. – P. 233 – 240.
53. Marato-Valer M. M. Effect of adsorbate polarity on thermodesorption profiles from oxidized and activated carbons [Text] / M. M. Marato-Valer, I. Dranca, T. Lupascu, R. Nastas // Carbon. – 2004. Vol. 42. – P. 2655–2659.
54. Aburub A. Phenobarbital interactions with derivatized activated carbon surfaces [Text] / A. Aburub, D. E. Wurster // Journal of Colloid and Interface Science. – 2006. Vol. 296. – P. 79– 85.
55. Garcia A. B. Modification of the surface properties of an activated carbon by oxygen plasma treatment [Text] / A. B. Garcia, A. Martinez-Alonso // Fuel. – 1998. Vol. 77– P. 613–624.
56. Santiago M. Modified activated carbons for catalytic wet air oxidation of phenol [Text] / M. Santiago, F. Stuber, A. Fortuny, A. Fabregat, // Carbon. – 2005. Vol. 43 – P. 2134–2145.
57. Chiang H. L. The surface characteristics of activated carbon as affected by ozone and alkaline treatment [Text] / H. L. Chiang, C. P. Huang, P. C. Chiang // Chemosphere.– 2002. Vol. 47 – P. 257–265.
58. Przepiorski J. Enhanced adsorption of phenol from water by ammoniatreated activated carbon [Text] / J. Przepiorski / Journal of Hazardous Materials. – 2006. Vol. 135. – P. 453–456.

59. Torregrosa–Macia R. Porous texture of activated carbons modified with carbohydrates [Text] / R. Torregrosa–Maciz, J. M. Martin–Martinez, M. C. Mittelmeijer–Hazeleger // Carbon. – 1997. Vol. 35. – P. 447–453.
60. Attia A. A. Capacity of activated carbon in the removal of acid dyes subsequent to its thermal treatment [Text] / A. A. Attia, W. E. Rashwan, S. A. Khedr / Dyes and Pigments. – 2006. Vol.69. – P. 128–136.
61. Abu–Salah K. Microbial degradation of aromatic and polyaromatic toxic compounds adsorbed on powdered activated carbon [Text] / K. Abu–Salah, G. Shelef, D. Levanon, R. Armon, // Journal of Biotechnology – 1996. Vol. 51. – P. 265– 272.
62. Rivera–Utrilla Bioadsorption of Pb(II), Cd(II) and Cr(VI) on activated carbon from aqueous solutions [Text] / Rivera–Utrilla, I. Bautista–Toledo, C. Moreno–Castilla / Carbon. – 2003. Vol. 41. – P. 323– 330.
63. Stewart M.H. Assessment of the bacteriology activity associated with granular activated carbon treatment of drinking water [Text] / N. H. Stewart, R. L. Woffe, E. G. Means // Applied Environmental Microbiology – 1990. Vol. 56. – P. 3822–3829.
64. Rivera–Utrilla J. Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption [Text] / J. Rivera–Utrilla, I. Bautista–Toledo, M. A. Ferro–Garcia, // Journal of Chemical Technology and Biotechnology.– 2001.Vol. 76. – P. 1209–1215.
65. Radovic L.R. Carbon Materials as Adsorbents in Aqueous Solutions [Text] / L. R. Radovic, C. Moreno–Castilla, J. Rivera–Utrilla // Chemistry and Physics of Carbon.– 2000, Vol. 27. – P. 227–405.
66. Lowry J. D. The role of adsorption in biologically extended carbon columns [Text] / J. D. Lowry, C. E. Burkhead // Journal Water Pollution Control Federation – 1980.Vol. 52. – P. 389– 399.

67. Hu S.W. Adsorption of anionic surfactant by activated carbon: effect of surface chemistry, ionic strength and hydrophobicity [Text] / S. W. Hu, P. Pendleton // Journal of Colloid and Interface Science – 2001. Vol. 243. – P. 306–315.
68. Parette R. The removal of perchlorate from groundwater by activated carbon tailored with cationic surfactants [Text] / R. Parette, F. S. Cannon // Water Research – 2005. Vol. 39. – P. 4020–4028.
69. Adhoum N. Removal of phthalate on modified activated carbon: application to the treatment of industrial wastewater: application to the treatment of industrial wastewater [Text] / N. Adhoum, L. Monser // Separation and Purification Technology. – 2004. Vol. 34. – P. 233–239.
70. Henning K. D. Impregnated activated carbon for environmental protection [Text] / K. D. Henning, S. Schafer // Gas Separation and Purification. – 2004. Vol. 7. – P. 235–240.
71. Torregrosa–Macia R. Porous texture of activated carbons modified with carbohydrates [Text] / R. Torregrosa–Macia, J. M. Martin–Martinez, M. C. Mittelmeijer–Hazeleger / Carbon. – 1997. Vol. 35. – P. 447–453.
72. Huang C. P. Enhancing As^{5+} removal by a Fe^{2+} – treated activated carbon [Text] / C. P. Huang, L. M. Vane // Research Journal of the Water Pollution. – 1989. Vol. 61. – P. 1596–1603.
73. Ghorishi S. B. Development of a Cl-impregnated activated carbon for entrained–flow capture of elemental mercury [Text] / S. B. Ghorishi, R. M. Keeney // Environmental Science Technology – 2002. Vol. 36. – P. 4454–4459.
74. Antris. Активированные угли для очистки воды в пищевой промышленности [Электронный ресурс] / Antris. – 2015. – Режим доступа до ресурсу: <http://www.antris.com.ua/Base/Filtermedia/F300-400.pdf>.
75. Kyrii S.O., Utilization of "red mud" being a part of new effective adsorbent in water treatment [Text] / S.O. Kyrii, I.V. Kosogina, I.M. Astrelin // Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. – 2017. Vol. 1 Issue 21. – P. 3 – 11.

76. UV/Visible Spectrophotometers [Електронний ресурс]. – 2015. – Режим доступу до ресурсу: <http://www.unicosci.com/pdfs/2800.pdf>
77. Стереомікроскоп Leica DFC320 [Електронний ресурс]. – 2013. – Режим доступу до ресурсу: <http://intero.ua/micro/leica-microsystems/stereoskop/> .
78. Сканиуючий електронний мікроскоп EVO 50XVP (Carl Zeiss) з системою INCA Energy 350 [Електронний ресурс]. – Режим доступу до ресурсу: http://www.kfti.knc.ru/equipment/detail.php?ELEMENT_ID=3480 .
79. Аппарат АВУ-6 для встряхивания жидкостей в колбах [Електронний ресурс]. – 2015. – Режим доступу до ресурсу: <http://mmtzp.prom.ua/p29420136-apparat-avu-dlya.html>.
- Вакуумный сушильный шкаф ШСВ-45 [Електронний ресурс]. – 2015. – Режим доступу до ресурсу: http://www.eurolab.ru/shkaf_sushilnyy_vakuumnyy_shsv45.
81. Клименко Н. А. Моделирование кинетики адсорбции фармацевтических веществ на активных углях [Текст] / Н. А. Клименко, Е. А. Корж // Проблеми современной науки и образования. – №5 (87). – 2017. – С. 7–13.

ДОДАТКИ

